

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

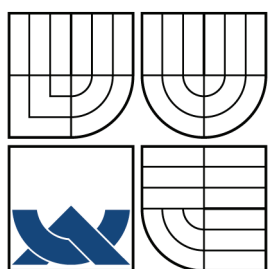
SELEKTIVNÍ RŮST GAN NA SIN

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

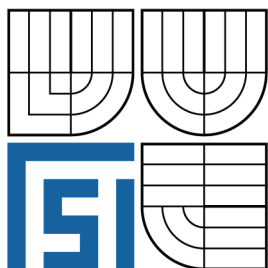
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

JAN HULVA

BRNO 2012



VYSOKÉ UČENÍ TECHICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

SELEKTIVNÍ RŮST GAN NA SIN SELECTIVE GROWTH OF GAN ON SIN

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

JAN HULVA

VEDOUcí PRÁCE
SUPERVISOR

ING. JINDŘICH MACH, PH.D.

BRNO 2012

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Jan Hulva

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Fyzikální inženýrství a nanotechnologie (3901R043)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Selektivní růst GaN na SiN

v anglickém jazyce:

Selective growth of GaN on SiN

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Úkolem bakalářské práce bude studium růstu ultratenkých GaN vrstev na SiN.

Student provede rešeršní studii růstu GaN vrstev na SiN. Dále budou připraveny SiN substráty metodou posnitridace ionty dusíku o nízké energii (50 eV). Budou provedeny experimenty za účelem modifikace připravených SiN substrátů pomocí lokální anodické oxidace. Na takto upravený substrát bude provedena depozice GaN užitím iontově-atomárního zdroje.

Cíle bakalářské práce:

1. Provedení rešeršní studie růstu GaN vrstev na SiN.
2. Příprava SiN substrátů metodou posnitridace ionty dusíku o nízké energii (50 eV).
3. Provedení experimentů za účelem modifikace připravených SiN substrátů pomocí lokální anodické oxidace (LAO).
4. Provedení depozic GaN vrstev na modifikované substráty užitím iontově-atomárního zdroje.

Seznam odborné literatury:

- [1] K. Hoshino, Y. Arakawa, Journal of Crystal Growth 272 (2004) 161–166.
- [2] F. Lital and all, Journal of Crystal Growth 312(2010)2320–2323.

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Jindřich Mach, Ph.D.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2011/2012.

V Brně, dne 24.11.2011

L.S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá selektivním růstem gallia a gallium nitridu na substrátech nitridu křemíku. Depozicí nízkooenergiových dusíkových iontů je na křemíkovém substrátu vytvořena vrstva nitridu křemíku (SiN). Na této vrstvě jsou litografickou metodou lokální anodické oxidace (LAO) připraveny oxidové struktury. Tyto substráty mohou být dále modifikovány odleptáním oxidových struktur kyselinou fluorovodíkovou. Modifikované substráty jsou použity pro depozici gallia nebo gallium nitridu v podmínkách ultravysokého vakua. Poté je studováno uspořádávání deponovaného materiálu v oblastech povrchů modifikovaných LAO. Chemické složení vrstev je studováno pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS) a úhlově závislé XPS (AR-XPS), morfologie povrchů je měřena pomocí mikroskopu atomárních sil (AFM).

KLÍČOVÁ SLOVA

gallium nitrid, gallium, selektivní růst, lokální anodická oxidace, nitridace Si, nitrid křemíku, GaN, LAO, SiN, XPS

ABSTRACT

This bachelor's thesis deals with the selective growth of gallium and gallium nitride on silicon nitride (SiN) substrates. Thin silicon nitride layers are deposited on silicon substrates. Oxide structures are prepared by the local anodic oxidation method (LAO) on SiN substrates. These surfaces can be additionally modified by etching in hydrofluoric acid. Modified substrates are used for the deposition of gallium or gallium nitride under ultra-high vacuum conditions. Consequently, ordering of deposited material was studied in areas modified by LAO. Chemical state of layers is studied by X-ray photoelectron spectroscopy. Morphology of surfaces is measured by the atomic force microscope (AFM).

KEYWORDS

gallium nitride, gallium, selective growth, local anodic oxidation, nitridation of Si, silicon nitride, GaN, LAO, SiN, XPS

HULVA, J. Selektivní růst GaN na SiN. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 43 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jindřich Mach, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma „Selektivní růst GaN na SiN“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne

.....
(podpis autora)

Poděkování

Děkuji svému vedoucímu Ing. Jindřichu Machovi, Ph.D., za vedení této práce a cenné rady při konzultacích a realizaci experimentů. Dále děkuji Bc. Martinu Konečnému za pomoc s metodou LAO, Petru Marešovi za podnětnou spolupráci, Ing. Josefu Polčákovi, Ph.D., a Ing. Stanislavu Vobornému, Ph.D., a všem dalším, kteří mi s prací pomáhali a ochotně ochotně radili. V neposlední řadě patří dík mým rodičům za podporu během studia.

OBSAH

1	Úvod	6
2	Gallium nitrid	7
2.1	Metody přípravy vrstev GaN	7
2.2	Substráty pro depozici GaN	9
3	Molekulární svazková epitaxe	10
4	Růst tenkých vrstev	12
5	Mikroskopie atomárních sil	16
5.1	Lokální anodická oxidace	16
5.1.1	LAO na SiN substrátu	17
6	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie	18
6.1	Určení tloušťky vrstvy a úhlově závislá XPS	19
7	Iontově-atomární zdroj	21
8	Nitridace křemíku dusíkovými ionty o nízké energii	23
9	Experimentální část	25
9.1	Nitridace křemíku ionty N_2^+	25
9.2	Lokální anodická oxidace a příprava šablon	28
9.3	Depozice gallia a gallium nitridu	33
9.3.1	Depozice vrstev Gallium nitridu	33
9.3.2	Depozice Gallia na SiN substráty modifikované pomocí LAO	34
10	Závěr	39
	Literatura	40

1 ÚVOD

Polovodičové materiály jsou v dnešní době základním prvkem celé oblasti rychle se rozvíjející elektroniky. Současným trendem vývoje je snaha o dosažení co nejmenších rozměrů elektronických součástek, což je limitováno převážně konvenčními výrobními procesy. To je motivací pro výzkum nových výrobních metod, které budou schopny posunout rozvoj polovodičových zařízení dále. Tato práce se zabývá přípravou struktur gallium nitridu (GaN), který se díky svým vlastnostem jeví jako perspektivní materiál pro některá odvětví elektroniky, zejména v oblasti optoelektronických aplikací.

Cílem této bakalářské práce je příprava struktur GaN pomocí selektivního růstu na substrátech v podobě tenké vrstvy nitridu křemíku na křemíkovém podkladu modifikovaných lokální anodickou oxidací. Teoretická část práce obsahuje úvod do problematiky a popis použitých laboratorních technik a některých fyzikálních principů. Druhá kapitola popisuje gallium nitrid jako materiál, třetí metodu molekulární svazkové epitaxe. Čtvrtá kapitola popisuje mechanismy růstu tenkých vrstev, pátá kapitola se zabývá principy mikroskopie atomárních sil a lokální anodické oxidace. Tématem šesté kapitoly je analytická metoda rentgenové fotoelektronové spektroskopie. Sedmá kapitola popisuje používaný iontově-atomární zdroj, v osmé kapitole je popsána nitridace křemíkového substrátu. Devátá kapitola ukazuje zpracované výsledky experimentu rozdělené na 3 části - výroba SiN substrátu pomocí nitridace ionty molekulárního dusíku, modifikace těchto substrátů pro selektivní růst pomocí lokální anodické oxidace a samotné depozice gallia a gallium nitridu. Shrnutí výsledků práce je obsaženo v závěru.

2 GALLIUM NITRID

Gallium nitrid (GaN) je polovodič typu III-V s přímým přechodem zakázaného pásu¹, jehož vlastnosti jej předurčují k použití v celé řadě současných i právě se vyvíjejících aplikací, převážně v optoelektronice [1]. Hodnoty vybraných fyzikálních vlastností GaN jsou uvedeny v tabulce 2.1.

Vlastnosti GaN (wurtzitová struktura)	
Šířka zakázaného pásu (300 K)	3,39 eV
Šířka zakázaného pásu (1,6 K)	3,50 eV
Mřížková konstanta a (300 K)	3,186 Å
Mřížková konstanta c (300 K)	5,185 Å
Hustota wurtzitové fáze	6,15 kg · m ⁻³

Tabulka 2.1: Vybrané fyzikální vlastnosti GaN [2].

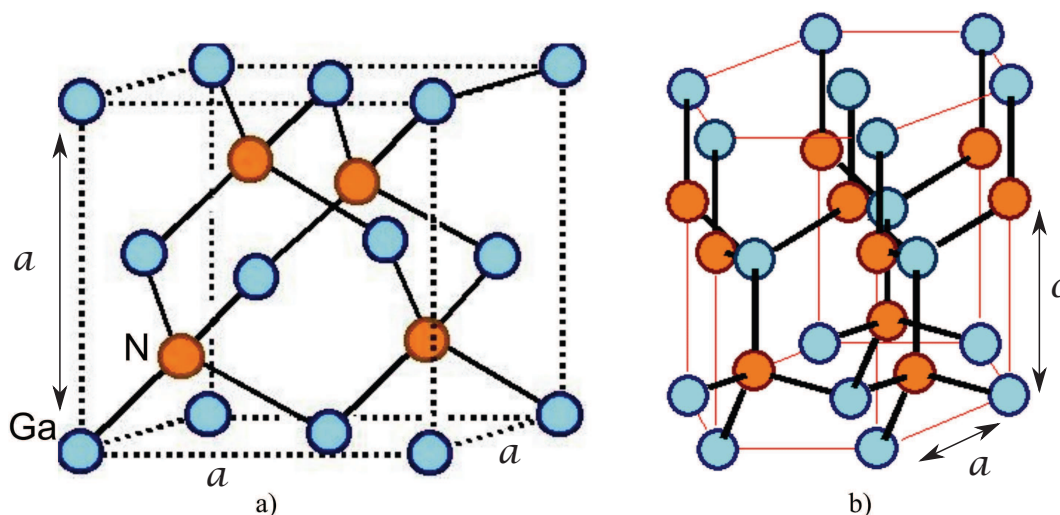
Díky širokému zakázanému pásu (3,4 eV) je GaN používán převážně k výrobě LED diod různých barev [3], UV LED diod [4], detektorů UV záření [5] a pro výrobu laserových diod s dlouhou životností (10000 h) [6]. Laserové diody na bázi GaN se používají v technologii *Blue-ray* pro čtení a zápis dat. Perspektivním využitím se jeví také oblast vysokofrekvenční a výkonové elektroniky. Dalšími zajímavými vlastnostmi GaN je vysoká tvrdost, tepelná stabilita (do 1000 °C) a chemická stálost. Tvrdost GaN lze využít k ochrannému povlakování, tepelná stabilita GaN je perspektivní pro konstrukci zařízení pracujících za vysokých teplot. Chemická stabilita je na jednu stranu výhodná pro zařízení pracující v chemicky agresivním prostředí, na druhou stranu brání chemickému leptání GaN, čímž nedovoluje použití procesů běžné polovodičové výroby. Gallium nitrid je také materiál biokompatibilní a netoxický [7] a je studován jako nadějný materiál pro výrobu neuročipů. GaN dopovaný atomy manganu nebo kobaltu může díky svým feromagnetickým vlastnostem nalézt využití ve spintronice [8].

Gallium nitrid se vyskytuje ve dvou krystalových strukturách. Struktura s kubickou buňkou (sfaleritová forma) je méně častá a je tvořena dvěma překrývajícími se FCC mřížkami (viz. obrázek 2.1 a)). Tato forma se objevuje zejména při epitaxním růstu na substrátech s kubickou symetrií. Nejčastěji se GaN vyskytuje v hexagonální krystalové struktuře (wurtzitová forma), což je jeho stabilní forma tvořená dvěma překrývajícími se HCP mřížkami (viz. obrázek 2.1 b)). Wurtzitová forma gallium nitridu vzniká při epitaxním růstu na substrátech s hexagonální symetrií nebo při neepitaxním růstu polykrystalického GaN.

2.1 Metody přípravy vrstev GaN

Obecně se metody depozice vrstev GaN dají rozdělit na metody využívající pro vznik GaN chemických reakcí (CVD - *Chemical vapour deposition*) a na metody,

¹K přechodu mezi valenčním a vodivostním dochází přímo, bez nutnosti absorpce či emise fononu.



Obrázek 2.1: Krystalické struktury Gallium nitridu: a) Sfaleritová struktura, b) Wurtzitová struktura, převzato z [9].

využívající fyzikální procesy (PVD - *Physical vapour deposition*). Mezi CVD metody patří MOCVD (Metalorganic chemical vapour deposition)² a HVPE (Hydride vapor phase epitaxy). MOCVD je nejpoužívanější průmyslovou metodou. V této metodě je do reaktoru napouštěn plyn trimethyl gallium (TME - $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$), který za vysokých teplot chemicky reaguje s amoniakem (NH_3) za vzniku GaN. Obdobná metoda nazývaná HVPE využívá reakce HCl a tekutého gallia za vzniku GaCl (chlorid gallnatý), z něhož reakcí s NH_3 vzniká vrstva GaN. Pro zlepšení kvality vrstev je u těchto metod používána modifikace ELO (*epitaxial lateral overgrowth*), kdy je za pomoci dielektrické masky zajištěn selektivní epitaxní růst v odkrytých místech substrátu a při dosažení určité výšky vrstvy je změnou podmínek depozice dosaženo preferenčního laterálního růstu, čímž dojde ke spojení původně oddělených částí do souvislé vrstvy. Podobnou modifikací je tzv. *pendeoepitaxe*, kdy jsou dielektrickou maskou překryty sloupcové struktury GaN a dochází k laterálnímu i vertikálnímu růstu, přičemž opět dojde ke spojení jednotlivých částí do vrstvy [10].

Z PVD metod je pro depozici gallium nitridu významná metoda MBE (*molecular beam epitaxy*, molekulární svazková epitaxe). Zde je používán svazek atomů gallia o termální energii ($0,1 - 1 \text{ eV}$) dopadající na substrát, v kombinaci se svazkem atomárního dusíku, molekul (či iontů) amoniaku nebo iontů molekul dusíku N_2^+ . Tato práce je zaměřena na přípravu ultratenkých vrstev GaN pomocí iontově-atomárního zdroje, který slouží zároveň jako zdroj svazku atomů Ga i iontů dusíku N_2^+ a jeho funkce bude podrobněji popsána v kapitole 7.

²také nazývaná MOVPE - *Metalorganic vapour phase epitaxy*.

2.2 Substráty pro depozici GaN

Kvalita vrstev GaN je silně závislá na zvoleném substrátu. Při heteroepitaxním růstu³ dochází k tvorbě defektů v krystalové struktuře rostené vrstvy, které mohou ovlivnit její fyzikální vlastnosti (zejména fotoluminiscenční). Hustota vznikajících defektů je způsobena především rozdílem mřížkových konstant vrstvy a substrátu a rozdílem jejich koeficientů tepelné roztažnosti. V současné době je nejpoužívanějším substrátem safír (Al_2O_3), i přes relativně velký rozdíl mřížkových konstant s GaN ($16 \sim \%$). Dalším velmi používaným substrátem je karbid křemíku (6H – SiC), kde je rozdíl mřížkových konstant menší ($3,1 \%$). Jeho nevýhodou je vysoká cena a složitá výroba substrátů velké plochy. Vhodný materiál pro substrát je rovněž křemík (Si) z důvodu snadné dostupnosti v dobré kvalitě a také z důvodu možnosti propojení GaN součástek s křemíkovými mikroelektronickými zařízeními [11].

Pro minimalizování vlivu rozdílných mřížkových konstant na kvalitu vrstvy je používáno tenké mezivrstvy (desítky nm) GaN (tzv. *buffer layer*) která je na substrát deponována vyšší rychlostí a za jiné teploty než samotná funkční (epitaxní) vrstva. Tímto způsobem je dosaženo nižší koncentrace defektů ve vrstvě.

SiN substráty

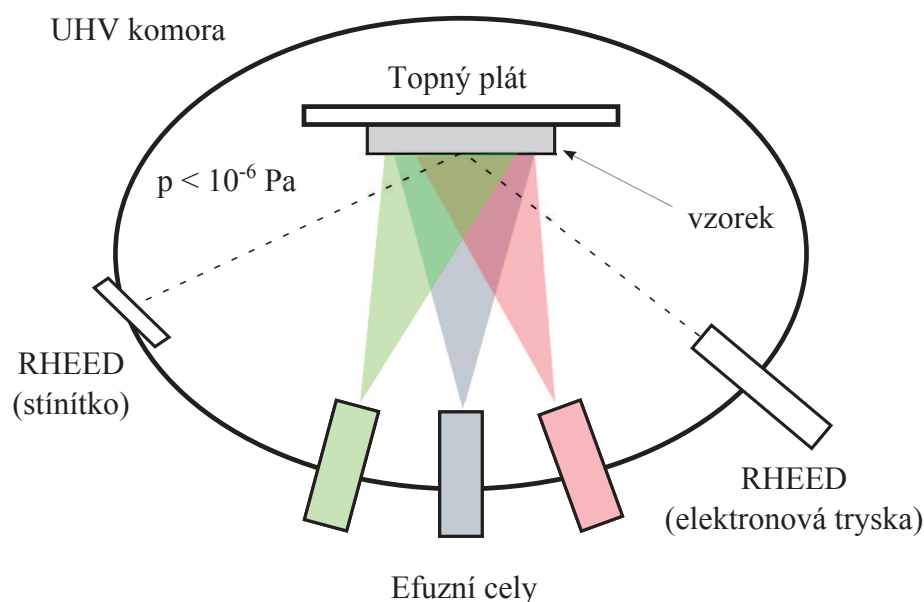
Jako perspektivní substrát pro depozici ultratenkých vrstev GaN se jeví nitrid křemíku (SiN) ve formě tenké vrstvy na křemíkovém podkladě. SiN (Si_3N_4) je materiál tepelně a chemicky stabilní a v mikroelektronice se používá například jako difuzní bariéra nebo hradlové dielektrikum pro polem řízené tranzistory (FET). SiN vrstvy nacházejí uplatnění i při konstrukci solárních článků jako antireflexní vrstvy.

Při depozici vrstev GaN se SiN jeví vhodný zejména z důvodu přibližně dvojnásobně větší mřížkové konstanty než má GaN ($\text{SiN } a = 0,76 \text{ nm}$, $\text{GaN } a = 0,31 \text{ nm}$). Tato vlastnost způsobuje menší koncentraci defektů při heteroepitaxním růstu GaN vrstev na SiN substrátu. Bylo také pozorováno, že substrát tvořený tenkou vrstvou SiN na Si zlepšuje fotoluminiscenční vlastnosti GaN potlačením nežádoucí žluté luminescence ([12], [13], [14] a [15]). Ta je pozorována při použití čistého křemíkového substrátu. Další aplikace vrstev SiN jsou realizovány ve spojení s lokální anodickou oxidací a budou podrobněji popsány v části 5.1.1.

³Deponovaná vrstva a substrát jsou různého materiálu.

3 MOLEKULÁRNÍ SVAZKOVÁ EPITAXE

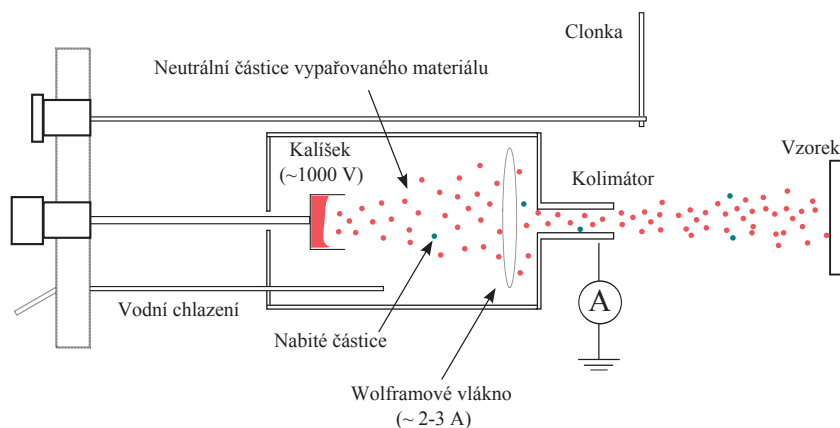
Molekulární svazková epitaxe (MBE – *Molecular beam epitaxy*) je metoda přípravy tenkých a ultratenkých vrstev kovů, polovodičů a izolantů s širokým využitím v průmyslu. Materiál je na vzorek deponován pomocí svazku neutrálních atomů proudících efuzním tokem na substrát. Pomocí metody MBE je možné vytvářet vrstvy s tloušťkou definovanou s přesností na desetinu monovrstvy. Proces MBE je realizován v UHV podmínkách (*ultra high vacuum*), což umožňuje během depozice rostenou vrstvu analyzovat pomocí difrakce rychlých elektronů (RHEED – *Reflection high-energy electron diffraction*). Schéma uspořádání typické MBE aparatury je na obrázku 3.1.



Obrázek 3.1: Schématické znázornění MBE aparatury.

Pro depozici lze použít tzv. efuzní celu, též nazývanou jako Knudsenův zdroj, jehož schéma je znázorněno na obrázku 3.2. Při žhavení wolframového vlákna dochází k termoemisi elektronů, ty jsou urychlovány vysokým napětím (~ 1000 eV) na kalíšek obsahující deponovaný materiál. Dochází tak k zahřívání materiálu a k jeho vypařování. Vypařující se neutrální částice prochází kolimační trubicí, která je usměrňuje do svazku proudícího na vzorek. Efuzní tok částic (nedochází ke vzájemným interakcím mezi částicemi a stěnami komory) nastává, pokud je střední volná dráha částic mnohem větší, než je průměr výstupního otvoru cely. Tento princip je nutné brát v úvahu při konstrukci kolimátoru. Vlivem srážek neutrálních atomů s elektrony vzniká ve svazku deponovaného materiálu i malé procento iontů úměrné množství

proudících neutrálních částic. Při dopadu těchto iontů na stěnu (uzemněného) kolimátoru vzniká proud, který lze měřit a získat tak informaci o rychlosti depozice.



Obrázek 3.2: Schéma efuzní cely.

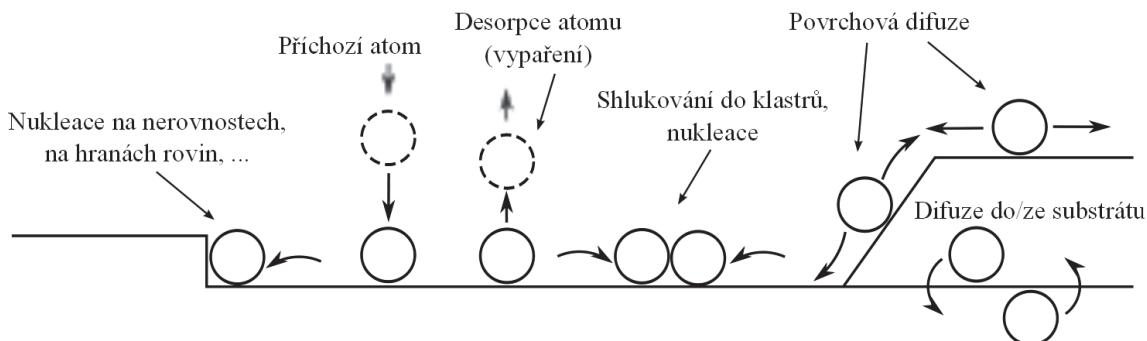
Aby nedocházelo k rozptylování svazku částic, musí být zajištěno, aby střední volná dráha částic svazku byla mnohem větší než vzdálenost od zdroje ke vzorku. Tato podmínka úzce souvisí s tlakem v depoziční komoře a dá se vyjádřit jako

$$\lambda \gg d, \quad (3.1)$$

kde λ je střední volná dráha částice svazku a d je vzdálenost od zdroje ke vzorku [16]. V depozičních zařízeních bývá většinou vzdálenost zdroje od vzorku přibližně 20 cm, takže tlak potřebný pro splnění podmínky je menší než 10^{-2} Pa. Z důvodu zamezení kontaminace deponovaného materiálu reziduálním plynem, je nutno udržet rychlost depozice mnohem větší než rychlost utvoření jedné monovrstvy usazením molekul reziduálního plynu. Tato podmínka zpřísňuje nároky na kvalitu vakua. Požadovaný tlak v komoře by měl tedy být alespoň v řádu 10^{-8} Pa, což odpovídá prostředí ultravysokého vakua.

4 RŮST TENKÝCH VRSTEV

U atomů, které při depozici dopadají na povrch, se uplatňují různé fyzikální a chemické jevy. Jejich chování podléhá parametrům depozice (teplota substrátu, tlak v komoře, rychlost depozice,...) a typům materiálů. Procesy, kterým mohou atomy na povrchu podléhat, jsou znázorněny na obrázku 4.1.



Obrázek 4.1: Schématické znázornění povrchových procesů atomů, zpracováno podle [17].

Atom může být na povrchu adsorbován jak za vzniku chemické vazby (chemisorpce), tak i pomocí van der Waalsových sil (fyzisorpce). V případě chemisorpce je atomům relativně silnou chemickou vazbou (jednotky eV) bráněno v dalším pohybu, v případě fyzisorpce (síla vazby v setinách až desetínách eV) může u atomů docházet k difuzi po povrchu, případně do substrátu. V některých případech může sloužit fyzisorpce jako předstupěň pro konečný stav atomu vzniklý chemickým navázáním.

Při depozici metodou MBE je možné definovat tzv. akomodační koeficient jako

$$A = \frac{T_i - T_e}{T_i - T_s}, \quad (4.1)$$

kde T_i je teplota atomu ve svazku, T_e je teplota odpovídající energii atomů vypařených z povrchu pryč a T_s je teplota povrchu [16]. Tento koeficient vyjadřuje míru atomů dopadajících na povrch, které se substrátem dosáhnou tepelné rovnováhy. I v případě $T_e = T_s$, kdy $A = 1$ a dopadající atomy jsou s povrchem v termodynamické rovnováze, mohou deponované atomy z povrchu desorbovat. Celkový poměr atomů na povrchu adsorbovaných (N_{ad}) k atomům na povrch dopadnutých (N_{dop}) se nazývá koeficient ulpění (*sticking coefficient*) a je definován jako

$$s = \frac{N_{ad}}{N_{dop}}. \quad (4.2)$$

Tento koeficient závisí na teplotě substrátu, na materiálu substrátu, případně na jeho dalších vlastnostech (např. na drsnosti). Rozdíl koeficientů ulpění pro různé materiály za zvýšené teploty lze použít pro selektivní růst materiálů a vytváření definovaných struktur [18].

Atomy difundující po povrchu se mohou srážet a vytvářet klastry a nukleační centra. Atomy mohou klastry opouštět nebo se k nim přidávat. Od určité velikosti

(kritický rozměr) převládá z důvodu energetické výhodnosti u velkých klastrů jev přichytávání atomů a dochází již jen k jejich zvětšování.

Shluky klastrů na povrchu se mohou spojovat a vytvářet větší celky, méně stabilnější menší klastry mohou zanikat a větší stabilnější nabírají na velikosti. Tento jev je nazýván obecně koalescence a může probíhat přímo při depozici i při následném žíhání. Tyto jevy lze rozdělit do tří skupin [19]:

1. **Ostwaldovo zrání (Ostwald ripening)** - Tento proces nastává po depozici, kdy se hmotnost deponovaného materiálu nemění. Atomy z menších klastrů difundují ke klastrům větším, ty zvětšují svou velikost. Pro Ostwaldovo zrání je typické, že jednotlivé klastry se navzájem nedotýkají.
2. **Slinován (Sintering)** - K tomuto procesu dochází u klastrů, které jsou velmi blízko sebe, případně se vzájemně dotýkají. Tyto klastry se spojí v jeden velký, přičemž dochází k poklesu celkové energie systému.
3. **Migrace klastrů** - Zvýšená teplota povrchu a tím i energie klastrů umožňuje jejich pohyb po povrchu. Pohybující se klastry se mohou srážet a vytvářet dohromady větší celky.

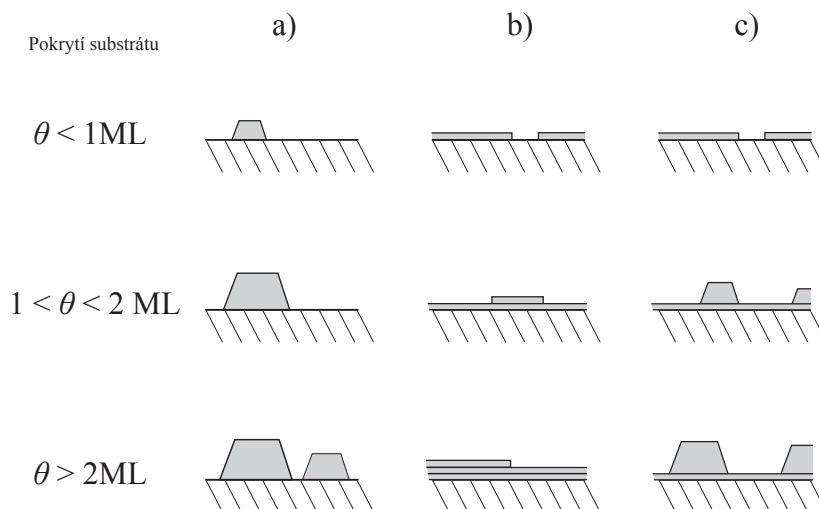
Přestože jsou mechanismy výše zmíněných jevů rozdílné, je těžké experimentálně rozlišit mezi jednotlivými typy, zejména mezi 1. a 2..

Růst ultratenkých vrstev může probíhat ve třech módech, viz. obrázek 4.2:

- **Ostrůvkový růst (Volmerův-Weberův mód):** K tomuto módu dochází, pokud jsou atomy deponovaného materiálu k sobě vzájemně přitahovány silněji než k substrátu. V tomto případě dochází k růstu ostrůvků, které se postupně zvětšují. Mezi ostrůvky zůstává odkrytý substrát.
- **Růst vrstva po vrstvě (Frankův-van der Merwův):** Tento mód nastává, pokud jsou deponované atomy silněji vázány k substrátu než samy k sobě. Dochází k růstu nejprve jedné monovrstvy, když je vrstva dotvořena, začne růst druhá.
- **Přechodný mód (Stranskiho-Krastanovův):** Tvoří přechod mezi dvěma výše zmíněnými módy. Z deponovaného materiálu se nejprve vytvoří jedna nebo několik monovrstev, při dalším růstu se začínají vytvářet ostrůvky.

Epitaxní růst

Epitaxí je myšleno růst krystalické vrstvy na povrchu krystalického substrátu. Obecně lze rozlišit dva typy epitaxního růstu. Prvním typem je homoepitaxe, čímž se rozumí růst vrstvy stejného materiálu jako substrát. Tímto způsobem připravená epitaxní vrstva se vyznačuje vysokou čistotou a malým počtem defektů v krystalické struktuře. Jako příklad lze uvést růst monokrystalického křemíku na křemíkovém substrátu. Druhý typ se nazývá heteroepitaxe, při které dochází k růstu krystalické

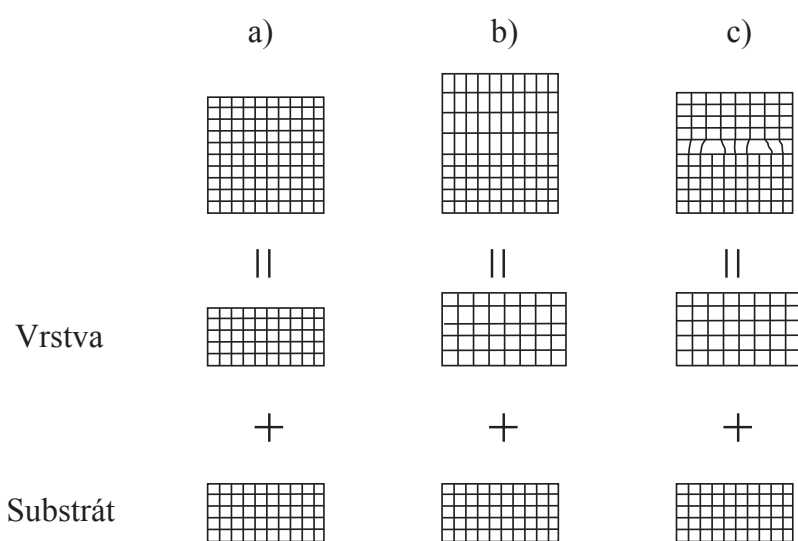


Obrázek 4.2: Schémata Růstových módů tenkých vrstev: a) Ostrůvkový (Volmerův-Weberův mód), b) růst vrstva po vrstvě (Frankův-van der Merwův), c) přechodný (Stranskiho-Krastanovův) mód, ML = monovrstva (*monolayer*), převzato ze [17].

vrstvy jiného materiálu než substrát. Převážně na tomto typu epitaxe je založena výroba optoelektronických součástek.

Při homoepitaxi jsou mřížkové parametry rostené vrstvy a substrátu identické, takže mezi vrstvou a substrátem nevzniká napětí. Při heteroepitaxi jsou naopak mřížkové parametry rozdílné. Pokud je tento rozdíl malý, rozhraní mezi vrstvou a substrátem je velmi podobné tomu, které vzniká při homoepitaxi (obrázek 4.3 a)). Pokud je rozdíl mřížkových parametrů větší, je krystalová struktura vrstvy ovlivněna a na rozhraní dochází ke vzniku napětí (obrázek 4.3 b)) nebo defektů (obrázek 4.3 c)), což může výrazně ovlivnit fyzikální vlastnosti rostené vrstvy. Pro dosažení co nejlepší kvality je vhodné použít jako substrát materiál s mřížkovou konstantou co nejblíže deponovanému materiálu.

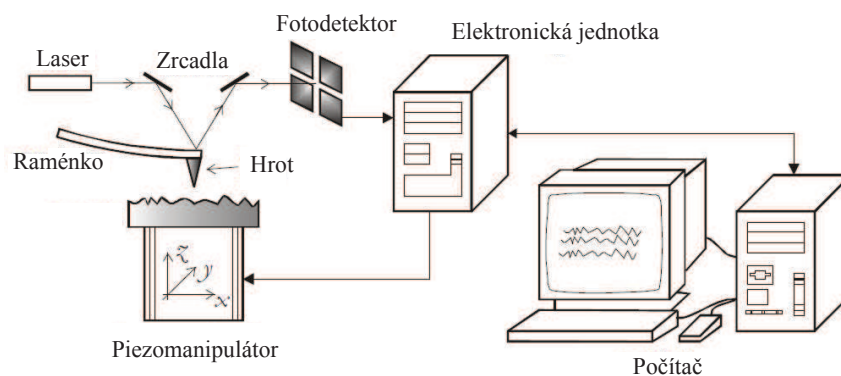
Protože atomy na povrchu vrstvy nejsou „z horní“ strany ničím vázány, je symetrie krystalové struktury narušena a povrch je tedy vadou v pravidelném krystalovém uspořádání. V důsledku narušení symetrie se atomy na povrchu přeuspořádají. Pokud má přeuspořádání stejnou krystalickou strukturu jako objemový krystal, nazývá se relaxací, pokud je jeho krystalická struktura jiná, mluvíme o rekonstrukci.



Obrázek 4.3: Znázornění rozhraní mezi vrstvou a substrátem při epitaxním růstu: a) Malý rozdíl mřížkových konstant mezi vzorkem a substrátem, b) velký rozdíl mřížkových konstant, na rozhraní vzniká napětí c) velký rozdíl mřížkových konstant, vznik defektů (dislokací) na rozhraní, převzato z [19].

5 MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL

Mikroskopie atomárních sil (AFM – *atomic force microscopy*) patří do skupiny metod studujících vlastnosti povrchů zvaných SPM (*scanning probe microscopy*). Princip těchto metod spočívá v rastrování po povrchu sondou, která interaguje se zkoumaným povrchem. Signál vzniklý touto interakcí je zaznamenáván a je z něj rekonstruována konečná informace. U AFM tvoří sondu raménko (*cantilever*) zakončené ostrým hrotem rastrujícím povrch. Silová interakce raménka s povrchem je snímána pomocí laserového paprsku, který se od raménka odráží do dělené fotodiody, kde vzniká elektrický proud. Když se změní poloha raménka, změní se i proud v jednotlivých kvadrantech diody. Z rozdílu změn proudů mezi jednotlivými kvadranty je pak rekonstruována topografie vzorku. Rastrování hrotu je zajišťováno piezoelektrickým manipulátorem. Schéma AFM mikroskopu je znázorněno na obrázku 5.1.



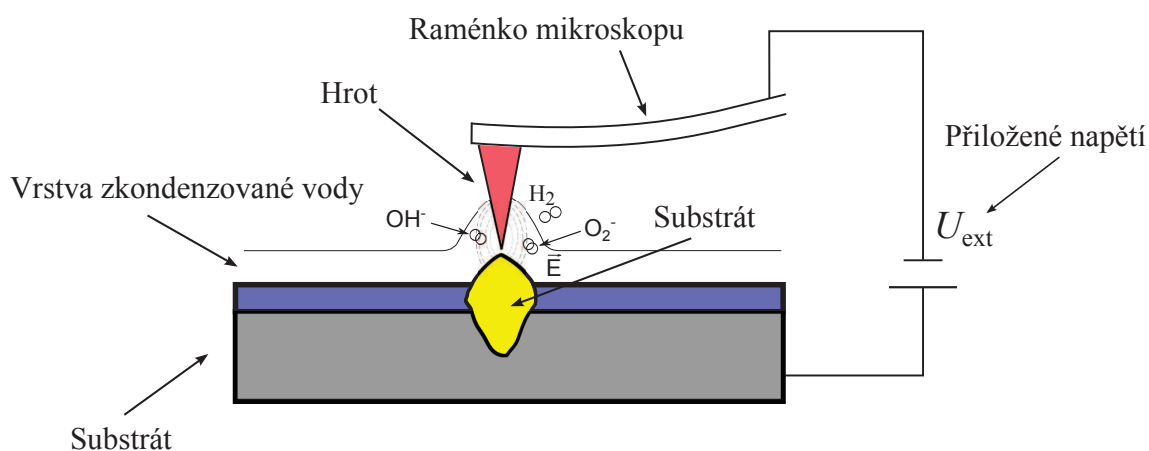
Obrázek 5.1: Schéma uspořádání mikroskopu atomárních sil, převzato z [20].

AFM používá pro skenování dva základní módy – kontaktní a bezkontaktní. V kontaktním módu přejíždí hrot přímo po povrchu a mezi jím a povrchem převládají především odpuzivé síly. V tomto módu může mikroskop pracovat v režimu konstantní výšky, kdy vzdálenost mezi vzorkem a raménkem zůstává stejná a zaznamenávají se změny v prohnutí raménka, nebo v režimu konstantní síly, kdy je zpětnovazebným okruhem zajištěno konstantní prohnutí raménka a měřený signál tvoří napěťové impulzy zpětné vazby ovládající posuv raménka ve vertikálním směru. V bezkontaktním módu se hrot pohybuje nad povrchem ve vzdálenosti jednotek až desítek nanometrů a raménko je rozkmitáno na svou rezonanční frekvenci. Při měnění se vzdálenosti od povrchu se mění rezonanční frekvence raménka, kterou je možno měřit (FM – *frequency modulation*), nebo lze měřit změnu amplitudy kmitů (AM – *aplitude modulation*) [20].

5.1 Lokální anodická oxidace

Lokální anodická oxidace (LAO) je litografická metoda využívající mikroskop atomárních sil pro vytváření oxidových struktur nanometrových rozměrů na površích kovů, polovodičů a některých izolantů. Schematicky je tato metoda znázorněna na

obrázku 5.2. V atmosférických podmínkách dochází mezi hrotem a vzorkem ke kondenzaci vzdušné vlhkosti a vzniká mezi nimi vodní meniskus. Pokud mezi hrot a vzorek připojíme vnější napětí v řádu jednotek voltů (záporné na hrot), vznikne díky velmi malé vzdálenosti mezi hrotem a vzorkem silné elektrické pole v řádu až 10^9 V m^{-1} . Toto elektrické pole způsobí ve vzniklém menisku disociaci polárních molekul vody na ionty O_2^- a OH^- . Ionty jsou elektrickým polem směřovány k povrchu, kde reagují se substrátem. Při použití křemíkového substrátu vzniká touto reakcí oxid křemičitý (SiO_2). Tento oxid má na křemíku výšku v řádu jednotek nanometrů a zasahuje pod povrch substrátu do hloubky rovněž v řádu jednotek nanometrů. Výška oxidové struktury je závislá na vzdušné vlhkosti [21], velikosti použitého napětí, rychlosti pohybu hrotu (času, po který je „bod“ substrátu oxidován), typu substrátu a hrotu.



Obrázek 5.2: Znázornění metody LAO, převzato a upraveno z [20].

5.1.1 LAO na SiN substrátu

Pro lokální anodickou oxidaci se jako zajímavý materiál jeví křemík pokrytý tenkou vrstvou krystalického SiN. V [22], [23] a [24] se ukazuje, že pro SiN substrát je rychlost růstu oxidu a výška oxidových struktur větší než pro Si substrát při stejných podmínkách. Pro SiN substrát se oproti Si také snižuje hodnota napětí, při níž začíná oxid na povrchu růst (tzv. prahové napětí).

Oxidové struktury vytvořené na SiN lze dále modifikovat. Tuto možnost dává například selektivní leptání oxidu kyselinou fluorovodíkovou (HF). Díky tomu, že poměr rychlosti leptání pro HF(40 %) SiN:SiO₂:Si je přibližně 1 : 30 : 0,01 [23], jsou při krátkodobém leptání odstraněny oxidové struktury a na jejich místech se na povrchu objeví prohlubně sahající až na Si podklad. SiN vrstva zůstává téměř nezměněna. Této techniky je možné využít například pro výrobu „razítek“ pro *nanoinprint litografii* [25] nebo modifikovaných povrchů pro depozici k dosažení selektivního růstu různých materiálů, například Si [22] nebo NiSi₂ [26].

6 RENTGENOVÁ FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE

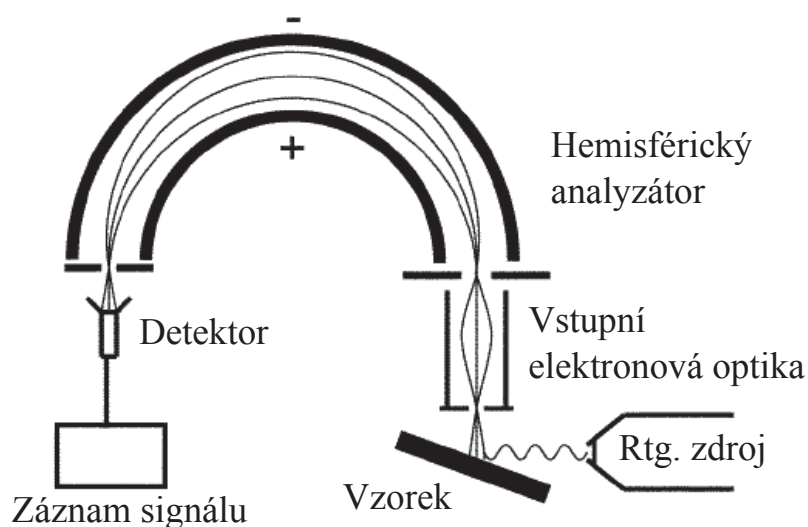
Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS – *X-ray photoelectron spectroscopy*) je metoda analýzy povrchů a ultratenkých vrstev poskytující informaci o chemické povaze vzorku. Na analyzovaný vzorek dopadá rentgenové záření a dochází tak k fotoelektrickému jevu, při němž jsou z vnitřních hladin atomů emitovány elektrony (fotoelektrony). Elektrony vznikající blízko povrchu, mohou vzorek opustit a být zaznamenány analyzátozem. Vazebná energie elektronů v atomu je charakteristická pro každý prvek a kinetická energie E_k vzniklých fotoelektronů je dána vztahem

$$E_k = hf - E_B - \Phi, \quad (6.1)$$

kde h je Planckova konstanta, f je frekvence dopadajícího záření, E_B je vazebná energie elektronu a Φ je výstupní práce spektrometru [27]. Tyto elektrony jsou detekovány analyzátozem a vzniklý signál je zaznamenán pomocí PC. V této práci byl použit hemisférický analyzátor, jehož elektrody jsou nabity na rozdílné potenciály tak, aby umožnily průchod pouze elektronům s určitou energií. Elektrony s jinou energií skončí na stěnách analyzátoru. Signál způsobený prošlými elektrony je zesílen v kanálkovém násobiči (*channeltron*) a je dále zpracováván počítačem. Schéma uspořádání aparatury je znázorněno na obrázku 6.1. Napětí na elektrodách analyzátoru je v průběhu měření nastavováno tak, aby bylo postupně detekováno nastavené rozmezí hodnot energií vznikajících fotoelektronů, čímž vzniká spektrum vzorku. Zdrojem rentgenového záření bývá převážně charakteristické záření hořčíku (Mg $K\alpha$) nebo hliníku (Al $K\alpha$), které vzniká při dopadu elektronů na anodu vyrobenou z těchto materiálů. Pro správnou funkci zařízení je nutné, aby byla zajištěna dostatečná střední volná dráha fotoelektronů a aby během měření nedocházelo ke kontaminaci vzorku. Z uvedených důvodů musí být tlak v komoře řádově 10^{-5} Pa a menší.

Tvar zaznamenaných píků je určen jejich přirozenou pološířkou a pološířkou použitého rentgenového záření, jež mají lorentzovský tvar, a také pološířkou způsobenou nedokonalostmi analyzátoru, která má gaussovský tvar. Výsledná pološířka je konvolucí těchto příspěvků.

Vedle určení přítomnosti jednotlivých prvků na vzorku umožňuje XPS také rozlišit jejich chemický stav. V důsledku chemické vazby mezi různými atomy dochází ke změně vazebné energie elektronů. Tato změna je nazývána chemický posuv a pomocí ní je možno určit, v jaké chemické sloučenině se zkoumaný prvek ve vzorku nachází. Jednotlivé píky se však mohou překrývat. Proto je nutné, především pro kvantitativní analýzu, naměřená data co nejpřesněji proložit píky se známými parametry a tak od sebe jednotlivé chemické stavy rozlišit. Tomuto procesu se říká fitování. Z takto nafitovaných spekter je poté možné integrací píků podle energie určit například relativní zastoupení dané sloučeniny ve studované vrstvě. Některé energetické hladiny mohou být díky skládání spinového a orbitálního momentu hybnosti rozštěpeny. Například u křemíku je hladina Si 2p rozštěpena na hladiny s celkovým momentem hybnosti $j = 1/2$ a $j = 3/2$. Pík těchto dvou hladin se překrývají a tvoří spolu tzv. dublet, což je při fitování nutno zohlednit.



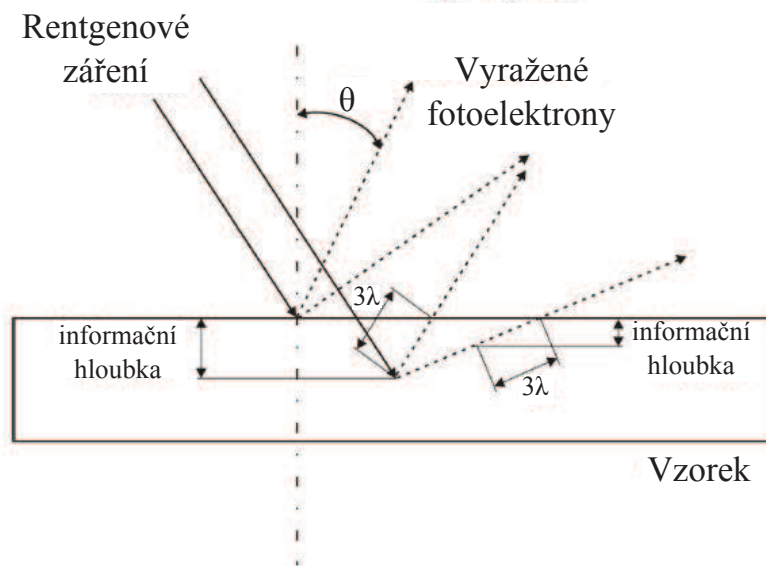
Obrázek 6.1: Schématické znázornění aparatury XPS, převzato z [27].

Kromě výše zmíněných fotoelektronových píků lze v naměřeném spektru pozorovat i píky způsobené jinými mechanismy. Při emitování elektronu z vnitřní hladiny atomu může dojít k zaplnění vzniklé díry elektronem z vnější hladiny, které doprovází emise tzv. Augerova elektronu (nezářivý přechod). Tyto elektrony jsou ve spektru identifikovány jako Augerovy píky. Analýzou těchto píků se zabývá metoda AES (*Auger electron spectroscopy*). Ve spektru se mohou objevit posuny píků z důvodu ztráty kinetické energie fotoelektronu způsobenou excitací elektronu z valenčního pásu při průchodu vzorkem. U některých prvků mohou elektrony procházející pevnou látkou vyvolat kolektivní excitace elektronů v krystalové mřížce a tím způsobit vznik tzv. plazmonového píku. Dále mohou být ve spektru pozorovány satelitní píky objevující se vedle hlavních fotoelektronových píků posunuté k nižším vazebným energiím z důvodu nemonochromatickosti rentgenového záření. Poškozením rentgenového zdroje se mohou ve spektru objevit tzv. „duchové“. Elektrony, které při průchodu vzorkem podléhají nepružným srážkám, ztrácí část své energie a přispívají k pozadí měřeného spektra.

6.1 Určení tloušťky vrstvy a úhlově závislá XPS

I když rentgenové záření dopadající na vzorek proniká pod povrch řádově několik mikrometrů, tloušťka vrstvy, kterou může metoda XPS analyzovat (informační hloubka), je mnohem menší, jelikož vzniklé fotoelektrony mohou ze vzorku uniknout pouze z hloubky v řádu nanometrů. Tato vzdálenost se nazývá hloubka úniku elektronu a je rovna přibližně trojnásobku střední volné dráhy (λ) při nepružných srážkách (IMFP – *inelastic mean free path*). Informační hloubka je závislá na úhlu mezi substrátem a analyzátozem. Pro malé úhly (měřeno od normály k ose analyzátoru) je informační hloubka největší (běžně 5 nm), se zvětšujícími se úhly se do analyzátoru dostávají elektrony z menší hloubky a zaznamenávaný signál pochází především z povrchu

vzorku. Toto je ilustrováno na obrázku 6.2. Příkladem může být kov pokrytý tenkou vrstvou jeho oxidu. Při zvětšujícím se úhlu klesá intenzita píku kovu a intenzita oxidového píku vzrůstá. Poměr intenzit těchto píků (integrovaných podle energie) by měl pro souvislou vrstvu vykazovat exponenciální závislost. Pro povrchovou strukturu ostrůvkové povahy má úhlová závislost poměru spíše lineární závislost [28].



Obrázek 6.2: Znázornění úhlové závislosti informační délky [29].

Z výše zmíněného poměru intenzit lze vypočítat tloušťku tenké vrstvy d podle vztahu

$$d = \lambda_A \cos(\theta) \ln \left[1 + \frac{I_A/I_B}{R} \right], \quad (6.2)$$

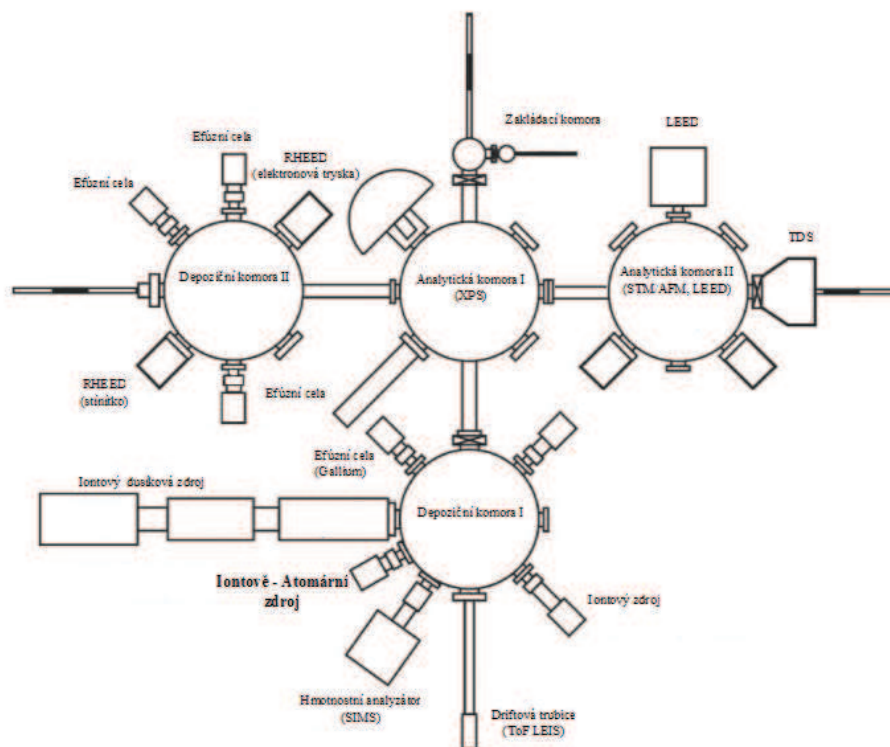
kde λ_A je střední volná dráha fotoelektronu procházející materiálem tenké vrstvy¹, θ je úhel mezi normálou vzorku a osou analyzátoru, I_A (I_B) je naměřená intenzita (integrovaná přes energii) tenké vrstvy (substrátu) a R je teoretický poměr intenzit píků ze vzorků o „nekonečné“ tloušťce z materiálů tenké vrstvy nebo substrátu [28]. Pro výpočet je nutné znát hodnoty parametrů λ_A a R , které mohou být zjištěny empiricky nebo teoretickým výpočtem. Výpočet d ze vztahu (6.2) je přesný jen pro malé úhly θ . Pro odhad tloušťky vrstvy lze použít hodnoty intenzit naměřené pouze pro jeden úhel.

Přesnější metoda pro určování tloušťky vrstev je popsána v [29]. Tato metoda je založena na vytvoření modelu složeného z několika vrstev s nastavenými koncentracemi prvků. Tyto hodnoty jsou pomocí algoritmů upravovány podle naměřených dat. Metoda využívající pro analýzu měření XPS pod různými úhly se nazývá úhlově závislá XPS (ARXPS - *Angle Resolved XPS*).

¹Předpokládá se, že střední volná dráha fotoelektronu pro vrstvu je přibližně rovna střední volné dráze pro substrát.

7 IONTOVĚ-ATOMÁRNÍ ZDROJ

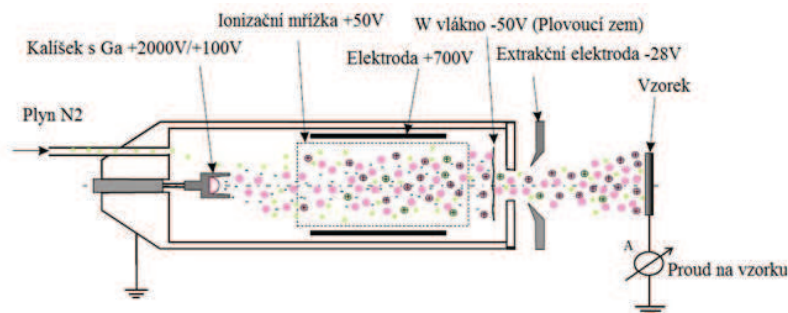
Iontově-atomární zdroj (I-A zdroj) používaný při depozici v této práci byl vyvinut na ÚFI VUT v Brně [30], kde je také umístěn v UHV aparatuře v depoziční komoře I (viz. Obrázek 7.1).



Obrázek 7.1: Schéma uspořádání systému UHV komor na Ústavu Fyzikálního Inženýrství.

Tento typ zdroje poskytuje svazek atomů gallia o termální energii ($0,1 - 1 \text{ eV}$) a zároveň svazek iontů molekul dusíku o nastavitelné energii ($30 - 200 \text{ eV}$). Princip fungování zdroje ilustruje obrázek 7.2. Z wolframového vlákna jsou termoemisí emitovány elektrony, které jsou urychlovány k ionizační mřížce, uvnitř které je konstantní potenciál. Tyto elektrony se uvnitř ionizační mřížky srážejí s molekulami dusíku, čímž dochází k jejich ionizaci. Vzniklé N_2^+ jsou z čela mřížky extrahovány extrakční elektrodou a pomocí fokusační elektrody fokusovány na vzorek. Energie iontů dopadajících na vzorek je dána rozdílem potenciálů mezi místem jejich vzniku (ionizační mřížka) a místem dopadu (vzorek). Část elektronů, které se neúčastní ionizace plynu mřížkou proletí a jsou urychleny vysokým potenciálem na kalíšek s galliem. Dopad těchto elektronů způsobuje zahřívání materiálu a při dostatečném výkonu dopadajících elektronů dochází k jeho vypařování. Tímto způsobem vzniká svazek atomů Ga o termální energii.

Maximální pravděpodobnost ionizace molekul dusíku po srážce s elektrony nastává pro elektrony s energií přibližně 100 eV [31]. Z toho plyne, že pro správnou funkci zdroje musí být rozdíl potenciálů mezi wolframovým vláknem a ionizační mřížkou



Obrázek 7.2: Iontově-atomární zdroj, převzato z [30]

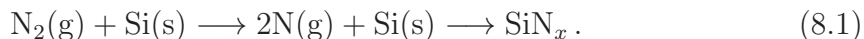
100 V. Zároveň je ovšem nutné zajistit, aby při dopadu iontů na vzorek nedocházelo k odprašování atomů substrátu nebo deponovaného materiálu. Toho lze dosáhnout použitím iontů o nízké energii. V této práci jsou používány ionty o energii 50 eV, jelikož při této energii je proces odprašování značně potlačen. Pro splnění zmíněných požadavků je wolframové vlákno připojeno na zdroj s plovoucí zemí a jeho potenciál je nastaven na -50 V. Potenciál ionizační mřížky je $+50$ V a rozdíl potenciálů mezi vláknem a mřížkou je tedy 100 V. Energie iontů dopadajících na vzorek je dána rozdílem potenciálů mezi vzorkem a mřížkou. Pro uzemněný vzorek je tato energie požadovaných 50 eV. Tělo zdroje tvoří měděný válec, jehož chlazení je zajišťováno průtokem vody. Dusík je do zdroje napouštěn přes UHV ventil, tlak v komoře je při depozici udržován na hodnotě $5,5 \cdot 10^{-5}$ Pa.

Zdroj je možno použít ve třech pracovních modech:

- **Atomární zdroj svazku gallia o termální energii:** V tomto módu není do komory napouštěn dusík, slouží pro depozici gallia.
- **Nízkoenergieový iontový zdroj molekulárního dusíku:** Na kalíšek je přivedeno nízké napětí (100 V) a nedochází tak k jeho vypařování. Tento mód je možné použít například k nitridaci křemíkového povrchu pro vytvoření tenké vrstvy SiN nebo k postnitridaci gallia pro získání GaN.
- **Iontově atomární zdroj:** Kombinace dvou předchozích módů, slouží k depozici vrstev GaN.

8 NITRIDACE KŘEMÍKU DUSÍKOVÝMI IONTY O NÍZKÉ ENERGII

Metoda využívající přímé reakce dusíkových iontů s povrchem křemíkového substrátu k tvorbě tenké vrstvy SiN má oproti dalším metodám přípravy, CVD a termální nitridaci, výhody jako jsou například lepší kontrola tloušťky vrstvy při depozici, rovnoměrnost vzniklého povrchu a možnost depozice i při pokojové teplotě [32]. Při použití iontů o nízké energii (do 200 eV) je možné získat čistou vrstvu SiN s ostrým rozhraním mezi vrstvou a substrátem. Teoretický průběh reakce a tvorba vazby Si-N při použití iontů o energii v rozsahu 1 – 25 eV respektive 100 – 1000 eV jsou detailněji popsány v publikacích [32] a [33]. Když ionty dusíku (N_2^+ nebo N^+) o určité kinetické energii dosáhnou povrchu substrátu, dochází nejprve k jejich neutralizaci přijetím elektronu z křemíkového atomu blízkého povrchu. Takto zneutralizovaný atom nebo molekula má kinetickou energii stejnou jako před neutralizací a sráží se s atomy substrátu, přičemž může dojít k disociaci srážkou pro molekuly N_2 a k následnému vzniku vazby Si-N nebo v případě atomu N rovnou k vytvoření chemické vazby. Energie potřebná k disociaci molekuly N_2 je 9,76 eV. Průběh reakce pro molekulu N_2 je popsán rovnicí



Tato reakce je exotermní, uvolněná energie při vzniku vazby je 3,86 eV a potřebná aktivační energie je 10,67 eV. Ke vzniku vazby Si-N dochází i při použití iontů s energií menší, než je potřeba k disociaci, jak je popsáno v [32]. To je pravděpodobně zapříčiněno reakcí excitovaných molekul N_2 , které mohou vznikat při neutralizaci iontů blízko povrchu. Pravděpodobnost uskutečnění reakce pro N^+ je přibližně 0,25 a v oblasti energií 0 – 25 eV se s energií nemění. Pro N_2^+ se tato hodnota mění od 0 při 0 eV, až po hodnotu 0,25 pro energii 25 eV. Z toho lze usoudit, že většina molekul při energiích $E > 25$ eV podléhá disociaci. Pravděpodobnost disociace molekuly N_2 se tedy při těchto energiích blíží 1. Zneutralizované atomy dusíku, které se reakce neúčastní, se mohou srážet s atomy Si. Dusíkové atomy, které pronikly do substrátu, mohou zpětně difundovat k povrchu a z něj ve formě molekul N_2 z povrchu uniknout. Tento děj se stává dominantním při saturaci povrchu dusíkem. Díky náhodnému procesu tvorby chemických vazeb při nitridaci je vzniklá vrstva SiN amorfni.

V počáteční fázi nitridace vznikají na povrchu ostrůvky SiN, které se postupně s přibývajícím dávkou iontů ¹ zvětšují [34]. Stechiometrický vzorec stabilního SiN je Si_3N_4 , při nitridaci, především v její počáteční fázi, vznikají rovněž stavy metastabilní, které tento vzorec nesplňují (tzv. nestechiometrický SiN). Během procesu nitridace narůstá koncentrace dusíku na povrchu nejprve lineárně, v pozdějších fázích se nárůst zpomaluje. Při dostatečně vysokých dávkách iontů ($> 1 \cdot 10^{16}$ iontů/cm² [35], $\sim 4 \cdot 10^{15}$ iontů/cm² [33]) tato koncentrace již nevzrůstá a je pozorována saturace povrchu dusíkem. Se vzrůstající koncentrací dusíku také klesá podíl metastabilního SiN. Při použití iontového svazku o energii 200 eV a menší by měla vzniklá vrstva obsahovat SiN převážně ve stabilním stavu a mít ostré rozhraní se substrátem. Použití nižších energií iontů ($E < 600$ eV) je rovněž výhodné z důvodu vzniku menšího počtu

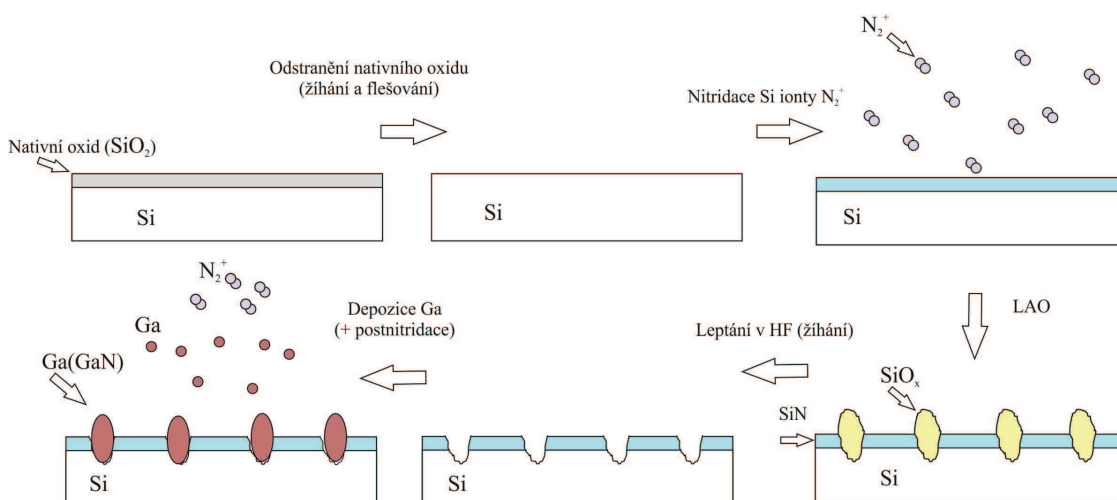
¹Počet iontů dopadajících na jednotkovou plochu.

defektů v substrátu. Při těchto energiích také nedochází k významnému odprašování povrchu. Při nitridaci za zvýšené teploty lze dosáhnout menšího poměru metastabilních stavů (např. 950 °C v [34]).

Vlastnosti vzniklé vrstvy je možné po nitridaci ovlivnit žíháním vzorku. Při vystavení vzorku vysoké teplotě dochází k přechodu metastabilních stavů SiN do stabilního Si₃N₄. Žíháním po dostatečně dlouhou dobu je možné získat vrstvu složenou ze stabilního Si₃N₄. Tato skutečnost byla pozorována při žíhání po dobu 5 minut při teplotě žíhání 980 °C [34] a při teplotě žíhání 820 °C po dobu dvou minut v [33]. Při žíhání na teplotu 900 °C dochází kromě přechodu do stabilního stavu k přeuspořádání atomů vrstvy a začne se projevovat její krystalická povaha [35]. Při dostatečně dlouhém žíhání je tedy možné získat vrstvu krystalického SiN. Při teplotě 1120 °C dochází k termální desorpci SiN, kdy nitrid z povrchu odchází ve formě plynného Si₂N.

9 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem experimentální části této práce bylo dosažení selektivního růstu GaN. Postup pro vytvoření definovaných struktur byl následující. V UHV byl křemíkový vzorek zbaven termální desorpcí vrstvy nativního oxidu a vytvořen povrch Si(111) 7×7 . Dále byl povrch vystaven proudu iontů N_2^+ , čímž byla připravena tenká vrstva SiN. Poté byl vzorek z vakuového prostředí vyjmut a pomocí lokální anodické oxidace byly na jeho povrchu vytvořeny oxidové struktury. Tyto struktury byly dále odstraněny pomocí leptání v kyselině fluorovodíkové (HF) nebo žíháním za vysoké teploty. Takto připravené vzorky byly použity k depozici gallia. Dalším krokem by byla příprava gallium nitridu pomocí postnitridace galliových struktur. K tomuto experimentu však z časových důvodů nedošlo. Schéma postupu je znázorněno na obrázku 9.1.



Obrázek 9.1: Schéma procesu použitého pro dosažení selektivního růstu.

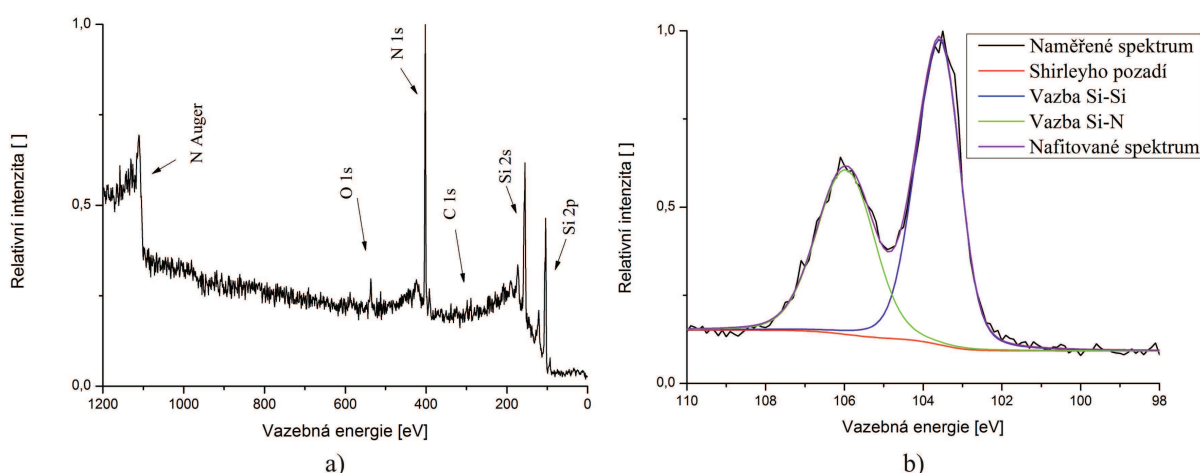
Dále budou podrobněji rozebrány jednotlivé kroky postupu rozdělené do tří skupin: nitridace křemíku ionty N_2^+ , lokální anodická oxidace a depozice gallia.

9.1 Nitridace křemíku ionty N_2^+

Vzorek ve formě destičky křemíku¹ byl ve vakuu žíhán na teplotu 550°C dobu dvou hodin pro desorpci vody a uhlovodíků z povrchu, poté byl procesem zvaným *flashování* zbaven vrstvy nativního oxidu. Při tomto procesu je vzorek na krátkou dobu (3 s) prudce zahřát na vysokou teplotu ($\sim 1250^\circ\text{C}$), poté na 57 sekund držen na teplotě přibližně 550°C . Tento cyklus je opakován tak dlouho, až je celková doba, kdy je vzorek vystaven vysoké teplotě alespoň 1 minutu. Takto vyčištěný povrch je poté 600 s ochlazován z teploty 850°C až na pokojovou teplotu. Díky tomuto postupu se na substrátu křemíku vytvoří čistý povrch, který je charakterizován povrchovou rekonstrukcí 7×7 .

¹Si(111) (5×16 mm), typu n, dopován atomy P, rezistivita $\rho = 0,3$ *jednOmega* cm.

Po této proceduře byly vzorky použity k nitridaci ionty N_2^+ pomocí zdroje popsaného v kapitole 7. Energie iontů byla zvolena 50 eV při proudové hustotě přibližně $1 \mu A cm^{-2}$. Iontová dávka potřebná pro saturaci křemíku je $4 \cdot 10^{15}$ iontů cm^{-2} ([33], pro Si(100), energie 100 eV a více), nebo $1 \cdot 10^{16}$ iontů cm^{-2} ([35], pro Si(111), energie 20 – 25 eV). Doba nitridace pro náš experiment byla zvolena 1 h, což odpovídá dávce přibližně $2,25 \cdot 10^{16}$ iontů cm^{-2} . Nitridace byla prováděna za pokojové teploty. Přehledové XPS spektrum vzorku po nitridaci je na obrázku 9.2 a), detail křemíkového píku Si 2p je na obrázku 9.2 b). Z přehledového spektra lze určit prvky přítomné ve spektru, jsou to hlavně křemík a následkem nitridace dusík. Protože se jedná o spektrum velmi čistého vzorku, je kyslíkový pík (O 1s) velmi malý a pík uhlíku (C 1s) zaniká v šumu pozadí spektra. Z obrázku 9.2 b) je vidět chemický posuv píku Si 2p (proti píku čistého křemíku), který byl přisouzen právě vazbě Si-N. Tento chemický posuv píků byl stanoven na 2,34 eV, jeho Gaussova pološířka na $\sim 1,5$ eV. Tato hodnota je přibližně v souladu s hodnotou posuvu 2,4 – 2,7 eV s pološířkou 1,9 eV uvedenou v [33]. Dále chemický posuv souhlasí i s vrstvou SiN připravenou termální nitridací za pomoci amoniaku - 2,5 eV, pološířka 1,9 eV [33], u vrstvy připravené pomocí metody CVD byl zjištěn posuv 3 eV [36].



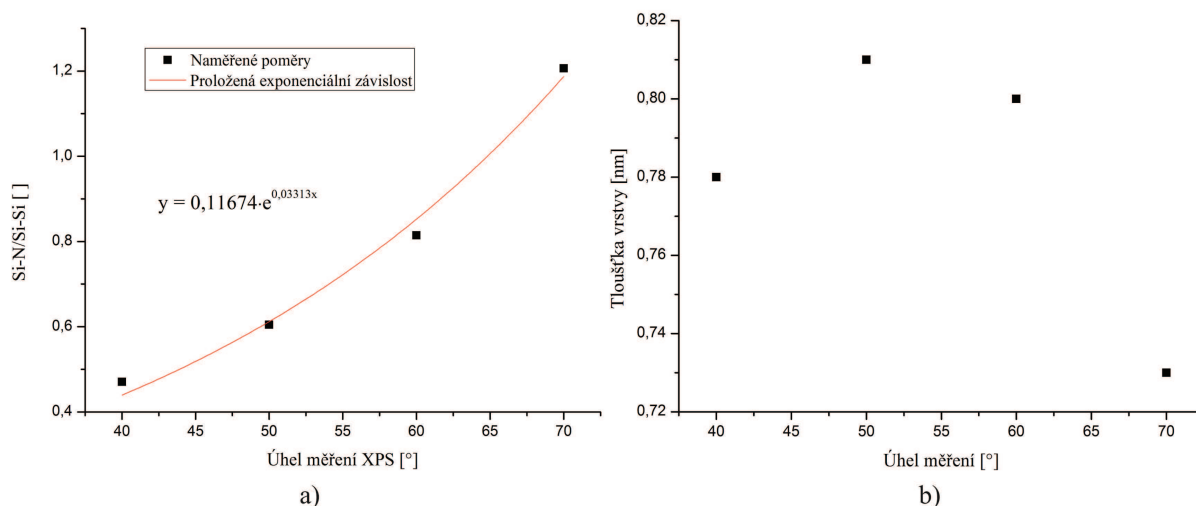
Obrázek 9.2: XPS spektrum tenké vrstvy SiN připravené nitridací Si(111) 7×7 ionty N_2^+ o energii $E = 50$ eV: a) Přehledové spektrum, b) Pík Si 2p.

Na námi připravených vzorcích bylo provedeno měření spekter pod více úhly AR-XPS (viz. kapitola 6.1) a byla zjištěna závislost poměrů píků vazeb Si a Si-N (obrázek 9.3 a)). Zjištěná závislost je přibližně exponenciální, z čehož lze usoudit, že nitrid na vzorku má opravdu charakter vrstvy³.

Z naměřených spekter lze vypočítat tloušťku vrstvy podle vztahu 6.2. Hodnoty parametrů λ_A a R byly použity z [33] ($\lambda_A = 3 \cdot 10^{-9}$ nm, $R = 1, 16$). Ve zmíněných

²XPS spektra v této práci jsou posunuta o přibližně 4,5 eV směrem k nižším energiím jelikož od hodnot vazebných energií není odečtena výstupní práce spektrometru, kterou by bylo potřeba získat z kalibrace přístroje.

³Pro přesné ověření exponenciální závislosti by bylo potřeba provést více měření s menším krokem, k čemuž díky časové náročnosti experimentu nedošlo. Nicméně měření topografie povrchu AFM domněnku o SiN ve formě vrstvy potvrdilo.



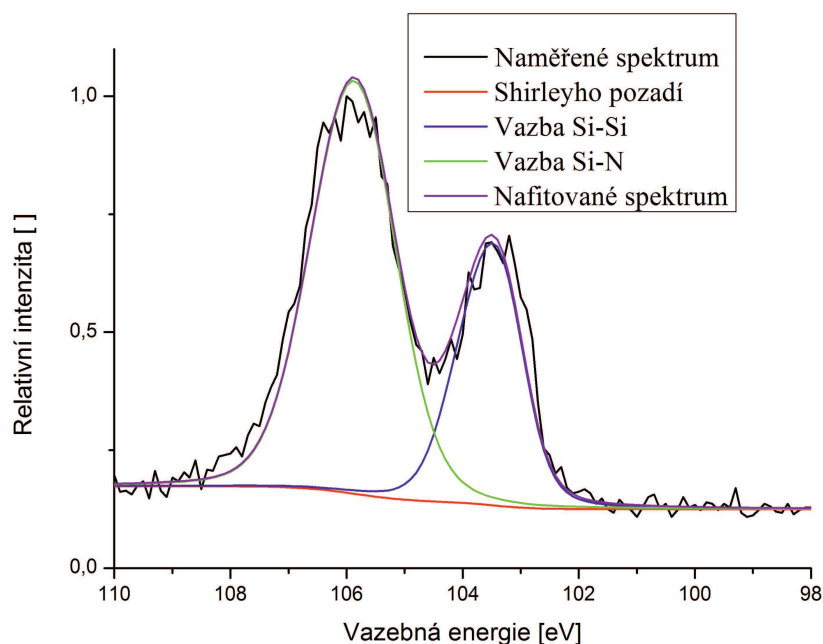
Obrázek 9.3: a) Poměr intenzit píků Si-N a Si-Si, b) Graf výpočtu tloušťky vrstvy SiN.

studiích byly ovšem vrstvy SiN vytvořeny jiným způsobem⁴, než v této práci a mohou tedy mít rozdílné parametry. Proto je nutno o vypočtené tloušťce vrstvy uvažovat pouze jako o odhadu. Graf vypočtené tloušťky vrstev v závislosti na úhlu měření XPS je vynesena na obrázku 9.3. Pro 3 nejmenší úhly je vypočítaná hodnota přibližně stejná, pro největší úhel se hodnota mírně liší. To lze přisoudit tomu, že vztah 6.2 ztrácí pro větší úhly přesnost. Z naměřených dat lze tvrdit, že tloušťka vrstvy vzorku SiN je přibližně 8 ± 2 nm.

Další plánovaný postup byl pokus se saturací povrchu Si dusíkem, kdy byl povrch bombardován ionty a v krátkých intervalech bylo měřeno XPS a sledován postupný nárůst píku vazby Si-N. Tento experiment ovšem nebyl úspěšně dokončen, jelikož během několika prvních měření nebyl pozorován předpokládaný nárůst píku SiN. To mohlo být způsobeno kontaminací povrchu během přepravy mezi komorami, případně jinými neznámými důvody. Při depozici iontů po dlouhou dobu (3 h) však byl pozorován nárůst píku oproti původní době depozice (viz. obrázek 9.4), z čehož je možno předpokládat, že povrch Si nebyl, navzdory původním předpokladům, dusíkem plně nasycen. Tloušťka nasycené vrstvy je přibližně 1,5 nm.

Jak již bylo zmíněno, vrstvy nitridu křemíku připravené postupem popsáním výše jsou amorfni, což se jeví jako nevýhoda například pro depozici vrstev GaN na SiN vrstvu. Souběžně s experimenty prováděnými v rámci této práce byly Karolínou Idczak prováděny experimenty pro přípravu krystalických vrstev SiN. K dosažení krystalické struktury však byla potřeba vysoká teplota substrátu během depozice ($> 900^\circ\text{C}$), což mělo neblahý vliv na substrát. Takto připravený substrát byl velmi nerovný a pro lokální anodickou oxidaci prakticky nepoužitelný.

⁴Termální nitridací a CVD metodou.



Obrázek 9.4: Si 2p pík povrchu po dlouhé depozici (povrch nasycen dusíkem).

9.2 Lokální anodická oxidace a příprava šablon

Další část práce byla zaměřena na přípravu struktur pomocí mikroskopu AFM metodou lokální anodické oxidace. Cílem těchto experimentů bylo povrch SiN modifikovat tak, aby bylo při následné depozici dosaženo selektivního růstu gallia (případně gallium nitridu). Snahou ovšem bylo i studium vlastností vytvářených struktur v závislosti na podmínkách procesu oxidace SiN a porovnat chování LAO struktur na SiN se strukturami vytvořenými na křemíkovém substrátu s nativním oxidem. Pro tyto účely byl požit mikroskop NTGRA od firmy NT-MDT, pro oxidaci byly použity hroty typu DCP11⁵ od stejného výrobce.

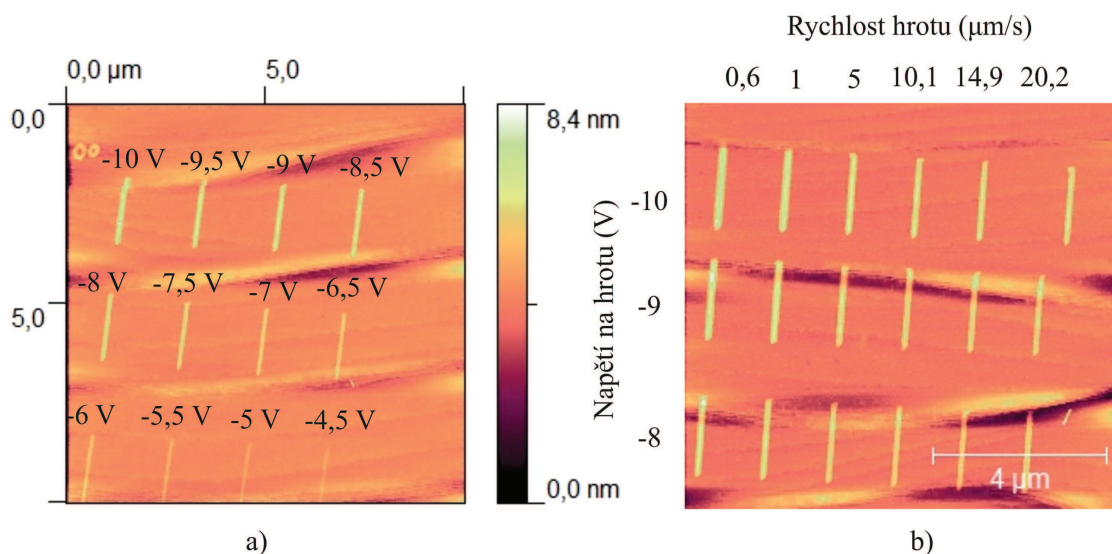
Na substrátu SiN a Si(111) s nativním oxidem byla studována výška oxidových struktur v závislosti na napětí přiloženém na hrotu a na rychlosti hrotu během oxidace. Pole čar použité pro studium závislosti výšky oxidu na přiložení napětí a na rychlosti hrotu je zobrazeno na obrázku 9.5.

Závislosti výšky čar na napětí pro vrstvu SiN a SiO₂ jsou vyneseny do grafů na obrázku 9.6.

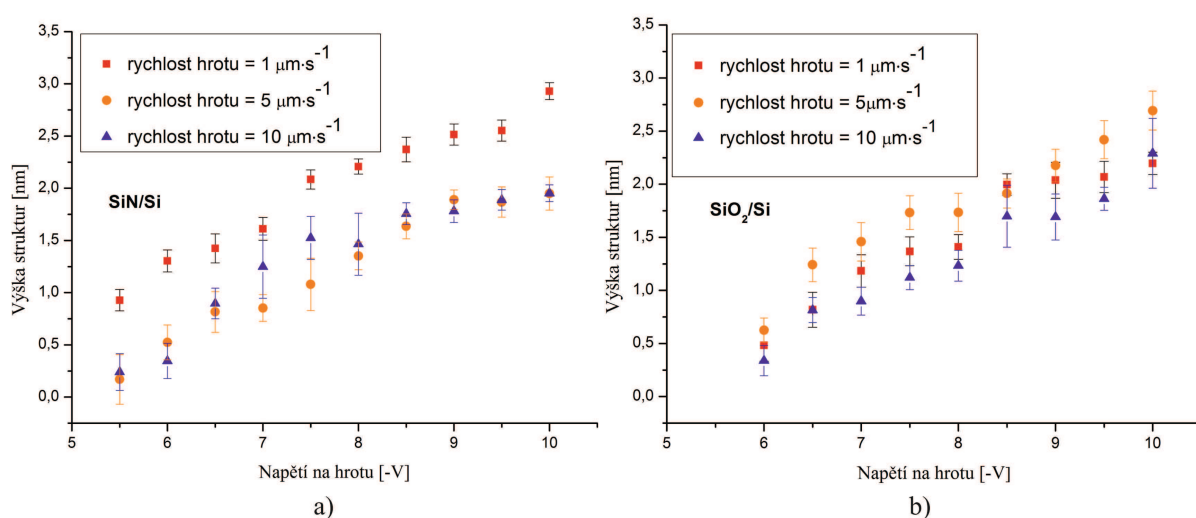
Velikost oxidových čar v závislosti na napětí pro křemíkový povrch by měla být lineární [37]. Z obrázku 9.6 lze říci, že naměřená data lineární závislosti přibližně odpovídají. Námi změřená závislost je rovněž v souladu s podobným měřením na vrstvě SiN uvedeném v literatuře [22]. Pokud změřené body proložíme přímkou (viz. obrázek 9.7), tak průsečík této přímky s osou x (napětí) udává nejmenší hodnotu napětí, při kterém dochází k oxidaci, tzv. prahové napětí. Hodnoty vypočítaných prahových napětí jsou znázorněny v tabulce 9.1.

Výška oxidů v závislosti na rychlosti hrotu je znázorněna na obrázku 9.8.

⁵Diamantem povlakovaný vodivý hrot



Obrázek 9.5: a) Pole čar oxidovaných pod různým napětím, rychlost hrotu $1 \mu\text{m s}^{-1}$, b) pole čar oxidovaných při různých rychlostech hrotu.

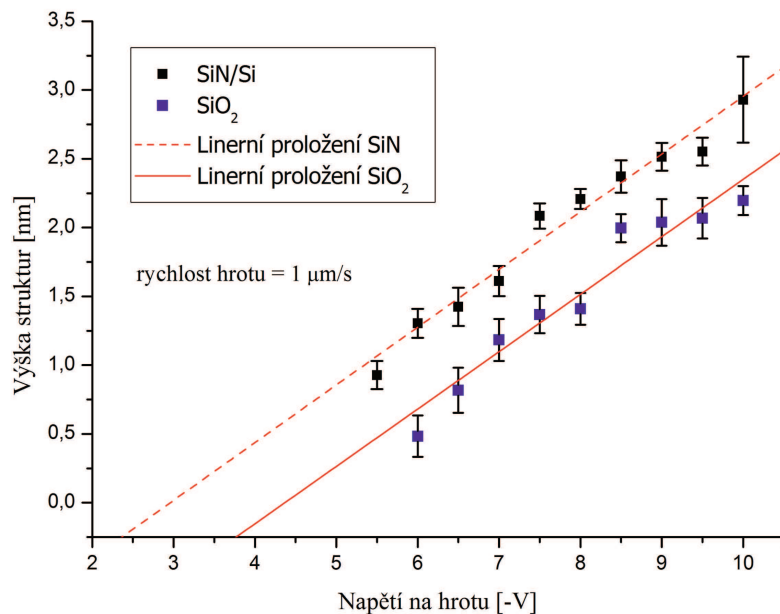


Obrázek 9.6: Závislost výšky oxidu na napětí pro a) SiN vrstvu, b) Si s nativním SiO_2 .

Převrácená hodnota výšky oxidu je přímo úměrná logaritmu rychlosti hrotu během oxidace [37]. Tato závislost je vynesena na obrázku 9.9 a pro rychlost $10 \mu\text{m s}^{-1}$ proložena. Z tohoto obrázku je vidět, že teoretická závislost přibližně souhlasí s naměřenými daty.

Na oxidaci mají ovšem vliv i další parametry, jako například atmosférická vlhkost. Oxidace na různých vzorcích byly prováděny stejný den hned po sobě, aby bylo zamezeno ovlivňování výsledků experimentu změnami vzdušné vlhkosti. Hodnota relativní vzdušné vlhkosti v laboratoři při oxidaci byla přibližně kolem 50 %.

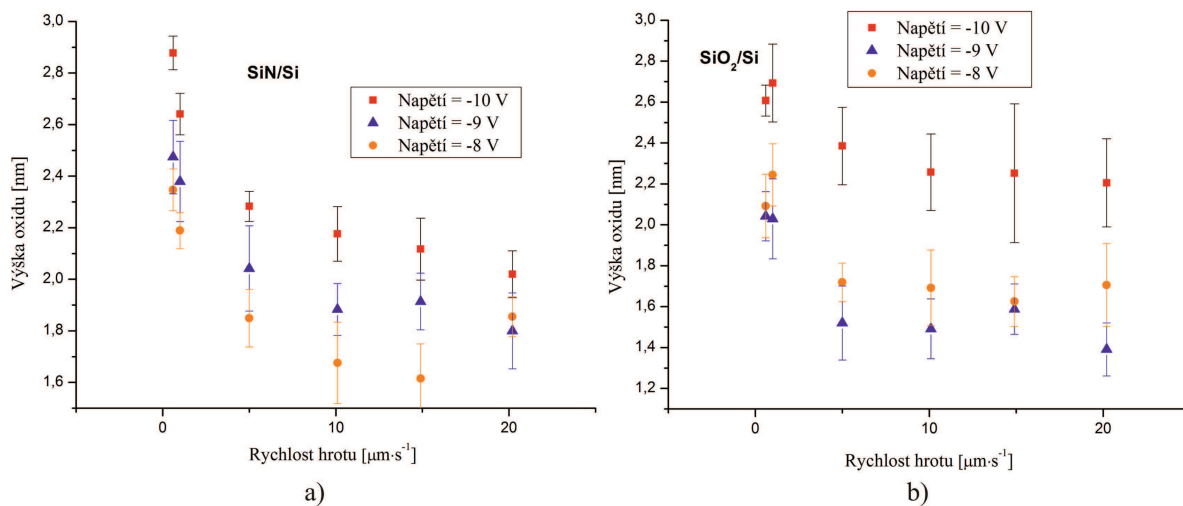
Významný vliv na výšku oxidů by mohlo mít i opotřebení hrotu během oxidace. Pokud dojde ke ztupení hrotu, elektrické pole mezi hrotem a vzorkem se sníží a



Obrázek 9.7: Lineární proložení závislosti výšky na napětí.

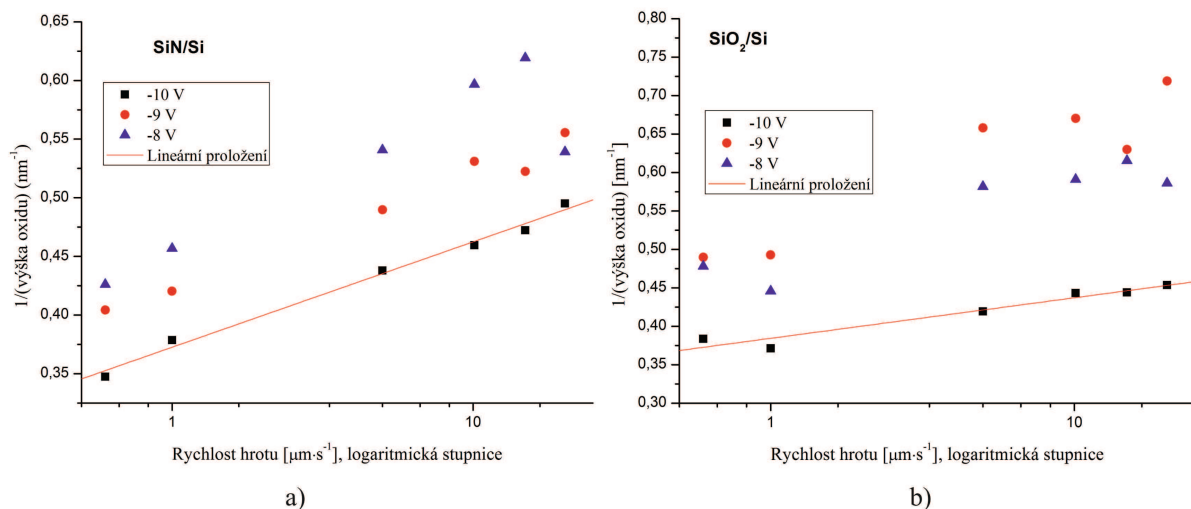
	SiN			SiO ₂		
Rychlost ($\mu\text{m/s}$)	1	5	10	1	5	10
Prahové napětí (-V)	2, 9	4, 2	4, 7	4, 4	4, 3	4, 8

Tabulka 9.1: Tabulka vypočítaných prahových napětí pro SiN a SiO₂.



Obrázek 9.8: Závislost výšky oxidu na rychlosti hrotu při oxidaci pro a) SiN vrstvu, b) Si s nativním SiO₂ při různých napětích.

to významně ovlivní výšku oxidovaných struktur. To by mohla být příčinou skoku velikosti prahového napětí pro rychlosti 1 a $5 \mu\text{m s}^{-1}$ pro SiN (tabulka 9.1). Větší



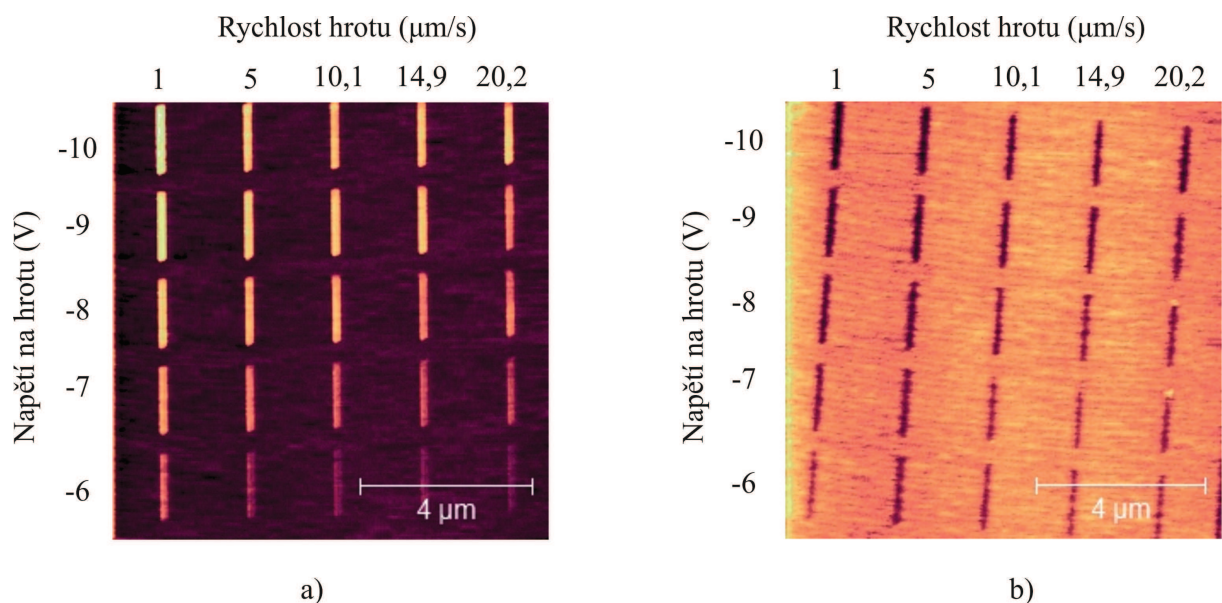
Obrázek 9.9: Závislost převrácené hodnoty výšky oxidu na logaritmu rychlosti pro a) SiN vrstvu b) Si s nativním SiO₂.

výšky oxidů pro rychlost $8 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ než pro $9 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ u SiO₂ by mohly být způsobeny také opotřebením hrotu a to naopak jeho náhodným zostřením. Pro vyloučení nebo potvrzení těchto domněnek by bylo potřeba použít hrot před a po každém měření změřit pomocí elektronového mikroskopu, což z časových důvodů provedeno nebylo. Pro potvrzení naměřených závislostí by bylo nutné uvedená měření zopakovat. Jelikož zkoumání průběhu lokální anodické oxidace nebylo hlavním úkolem této práce a metoda LAO měla být jen nástroj pro tvorbu struktur, uvedené experimenty opakovány nebyly. Nebylo tak spolehlivě prokázáno zmenšení hodnoty prahového napětí a větší výška oxidových struktur, jak se ukazuje například v [22], kde je ovšem substrátem krystalická SiN vrstva o tloušťce 2,5 nm. Je možné, že u malých tloušťek SiN vrstev se efekty podporující proces oxidace pravděpodobně neprojeví (tj. snižování vznikajícího prostorového náboje díky reakci dusíkových iontů s nabitými defekty na rozhraní oxidu a nitridu [38]).

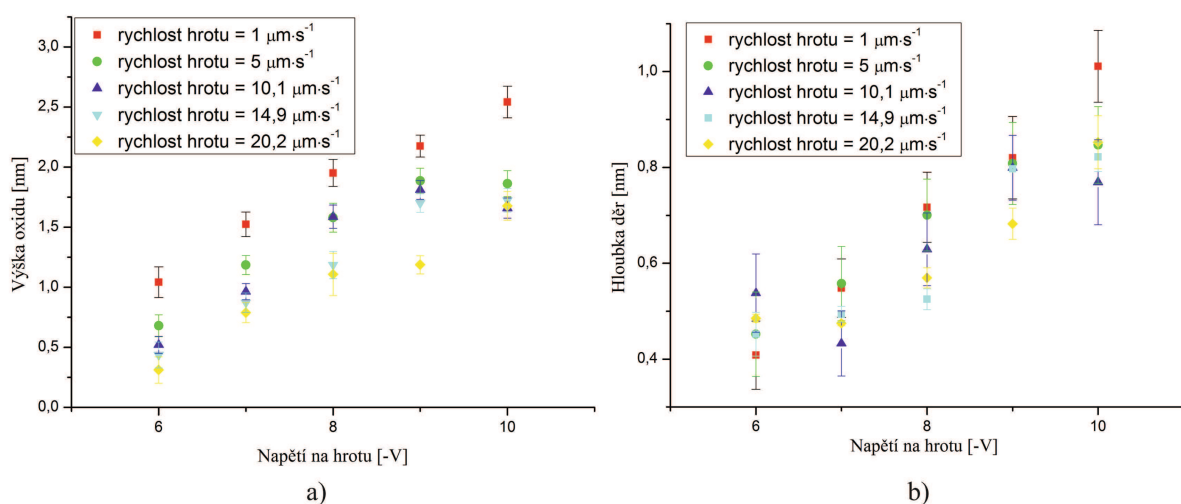
Leptání oxidových struktur

Jak bylo již zmíněno dříve (kapitola 5) je možné pomocí kyseliny fluorovodíkové (HF) vyleptat oxidové struktury vytvořené pomocí LAO a přitom zachovat vrstvu SiN. V této práci bylo prováděno leptání ve 2 % roztoku HF po dobu 30 s. Po leptání bylo provedeno měření XPS pro kontrolu vrstvy SiN. V případě vzorku z obrázku 9.10 byla přítomnost vrstvy potvrzena, ačkoliv tloušťka vrstvy vypočítaná podle vztahu 6.2 se zmenšila přibližně o 20 %.

Závislosti výšky oxidů a hloubky děr na napětí jsou zobrazeny na obrázku 9.11. Poměr výšky oxidů ku hloubce děr je vyneseno do grafu na obrázku 9.12. Z grafu je zřejmé, že poměr zůstává přibližně konstantní pro napětí 7 – 10 V. Z hodnot grafu vyplývá, že výška oxidu je pro tato napětí větší než jeho hloubka. Pro hodnotu 6 V je poměr pro všechny měřené rychlosti znatelně menší. To by mohlo znamenat že oxid více roste do hloubky než do výšky. Naměřené hodnoty výšek a hloubek pro



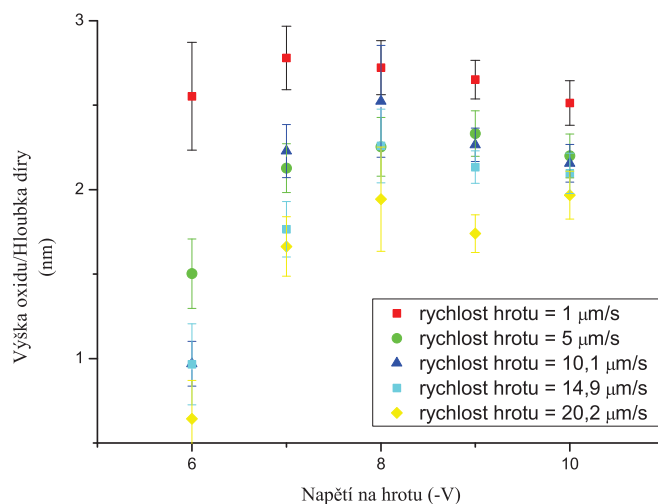
Obrázek 9.10: Oxidové čáry a) před leptáním, b) po leptání.



Obrázek 9.11: Závislost a) výšky oxidů na napětí pro různé rychlosti, b) hloubky děr po odleptání na napětí pro různé rychlosti.

menší napětí mohou být ovšem zkresleny z důvodu obtížného měření malých vertikálních rozměrů. Hloubky oxidů jsou také ovlivněny odstraněním části SiN vrstvy při leptání.

Jako alternativa k odstranění oxidových struktur byla vyzkoušeno jejich odpaření žháním vzorku za vysoké teploty ve vakuu. Při žhánění na teplotu $\sim 800^\circ\text{C}$ po dobu dvou hodin ovšem neprošly oxidové struktury žádnou znatelnou změnou. Teplota vzorku během depozice byla kontrolována pomocí optického emisního pyrometru.



Obrázek 9.12: Poměr výšky oxidů ku hloubce děr v závislosti na napětí pro různé rychlosti.

9.3 Depozice gallia a gallium nitridu

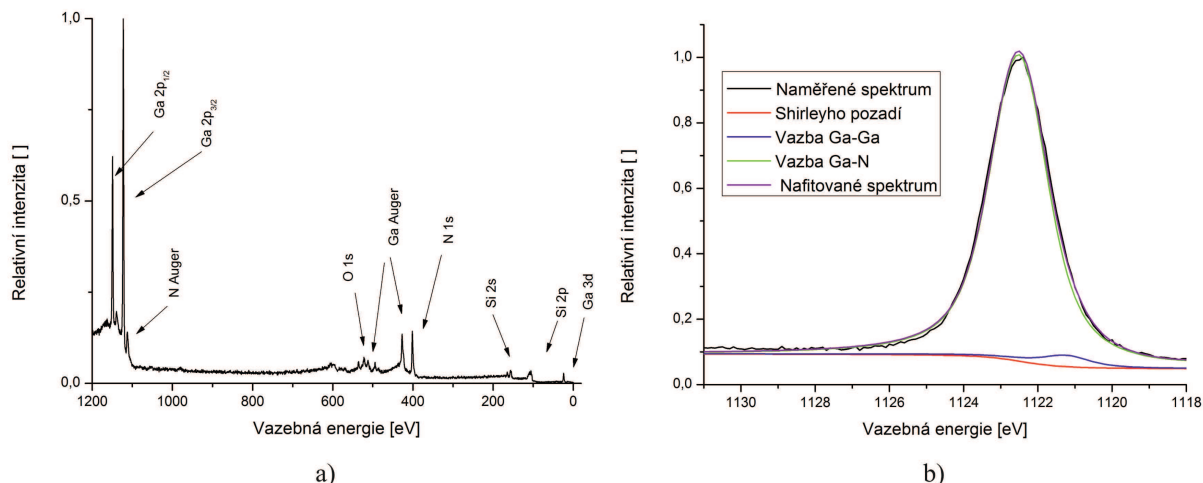
V rámci této práce byly provedeny depozice vrstev gallium nitridu a depozice samotného gallia. Byla plánována tvorba krystalů GaN postnitridací galliových ostrůvků ionty N_2^+ .

9.3.1 Depozice vrstev Gallium nitridu

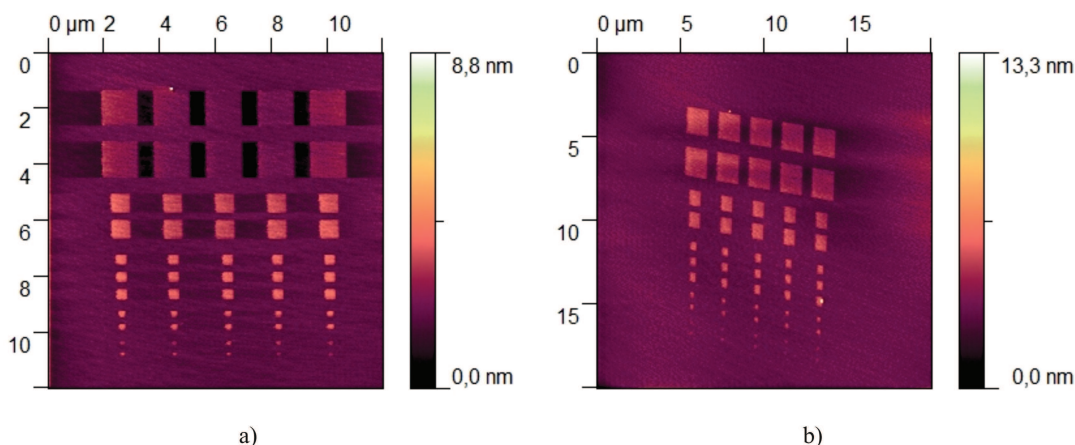
Vrstvy Gallium nitridu byly deponovány pomocí iontově-atomárního zdroje popsaného v kapitole 7 v iontově atomárním režimu. Na obrázku 9.13 a) je přehledové XPS spektrum GaN vrstvy o tloušťce 2 nm deponované za 300 °C na substrátu SiN. Obrázek 9.13 b) ukazuje nafitované spektrum galliového píku $Ga\ 2p_{3/2}$. Procentuální zastoupení vazeb vypočítané z plochy nafitovaných píků je 96 % pro vazbu Ga-N a 4 % pro vazbu Ga-Ga.

Dále byla provedena depozice vrstvy GaN za 300 °C na substrát SiN s oxidovanými strukturami připravených metodou LAO. Na obrázku 9.14 je vzorek s oxidovanými strukturami na SiN před a po depozici 2 nm vrstvy GaN.

Obrázek 9.15 ukazuje detail morfologie oxidovaných struktur po depozici GaN vrstvy měřený pomocí AFM. Při depozici GaN vrstev nebyl pozorován žádný sklon k selektivnímu růstu vrstvy a použitý SiN substrát i oxidované struktury jsou amorfni, což by také mohlo negativně ovlivnit kvalitu deponované vrstvy. Z těchto důvodů další podobné experimenty provedeny nebyly.



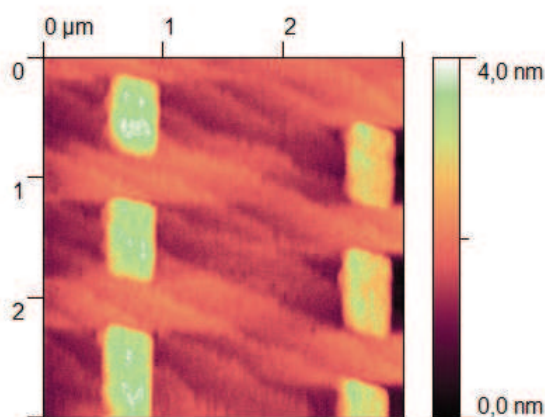
Obrázek 9.13: XPS spektrum galliového píku vrstvy GaN na substrátu SiN: a) přehledové spektrum, b) Nafitovaný pík Ga 2p_{3/2}.



Obrázek 9.14: Oxidové struktury připravené pomocí LAO na SiN substrátu a) před depozicí (kontaktní režim AFM), b) po depozici GaN vrstvy (bezkontaktní režim AFM).

9.3.2 Depozice Gallia na SiN substráty modifikované pomocí LAO

Další experimenty se týkaly depozice Gallia na leptané substráty SiN modifikované metodou LAO. Záměrem bylo použít případný rozdílný koeficient ulpění mezi vrstvou SiN a křemíkem (díry vzniklé odleptáním oxidu). Schéma postupu je znázorněno na obrázku 9.1. Selektivního růstu gallia a kobaltu na křemíkovém substrátu modifikovaném pomocí lokální anodické oxidace bylo dosaženo v práci [18]. Zde byly oxidové struktury vytvořeny na křemíkový substrát pasivovaný vodíkem (nativní oxid odleptán HF). Gallium bylo deponováno za zvýšené teploty substrátu (300 °C), kdy koeficient ulpění na SiO₂ (oxidované struktury) je oproti Si velmi malý. Takto bylo dosaženo růstu gallia pouze na oblastech čistého křemíku. Výhoda naší me-



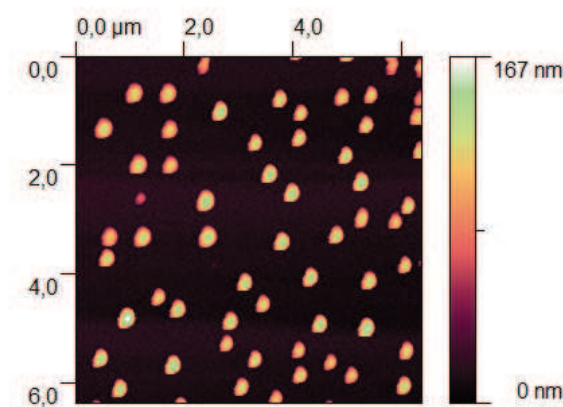
Obrázek 9.15: Detail oxidové struktury s nadeponovanou vrstvou GaN.

tody spočívá v možnosti vystavení SiN substrátu modifikovaného LAO na vzduchu po prakticky neomezeně dlouhou dobu, naproti substrátu z [18], kdy bylo nutné vzorek uvést do UHV bezprostředně metodě LAO. Podobného efektu byla snaha dosáhnout v následujících experimentech při depozici za zvýšené teploty, ačkoli teplotní závislost koeficientu ulpění gallia na SiN známa nebyla. Na tvorbu uspořádaných struktur pozitivně působí i zvýšená teplota během depozice, která podporuje schopnost povrchové difuze deponovaných atomů. Ty se mohou při svém pohybu po povrchu zachytávat v připravených strukturách sloužících jako nukleační místa. Pro účely depozice byly na SiN substrátech vytvořeny oxidové struktury v podobě polí čtverců a teček různé velikosti. Velikost napětí použitého při oxidaci bylo -9 V , rychlost hrotu $4\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$.

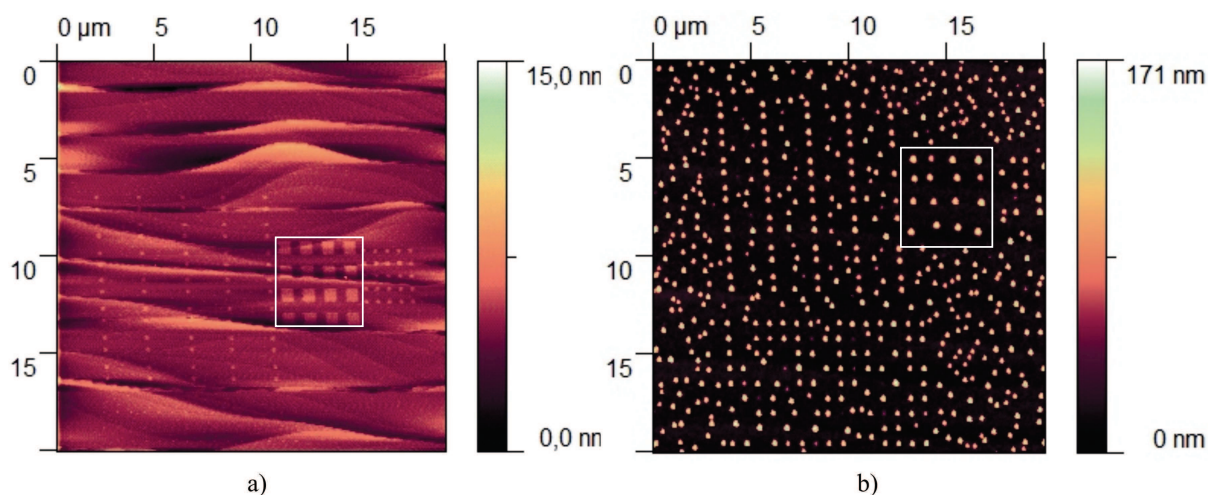
Gallium se na připravené vzorky podařilo úspěšně nadeponovat celkem ve dvou případech. Odleptané vzorky byly před depozicí žíhány v UHV podmínkách na teplotu přibližně $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ po 1 h, aby došlo k desorpci vodíku z povrchu navázaného na vzorek během leptání. Po odleptání struktur z prvního vzorku (2 % HF, 30 s) na něm nebyla naměřena žádná SiN vrstva. Pravděpodobně došlo k jejímu odstranění během leptání a následného žíhání. Poté bylo na vzorek nadeponováno gallium při teplotě substrátu $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (doba depozice 1,5 h při rychlosti depozice 1 ML za 7 minut). Vzorek byl pokryt galliem po celém svém povrchu. Na obrázku 9.16 je měřená morfologie místa vzorku bez LAO struktur pomocí AFM v bezkontaktním režimu.

Na obrázku 9.17 jsou zobrazena místa, která byla modifikována lokální anodickou oxidací před a po odleptání a depozici gallia. Z obrázku 9.17 b) je vidět obsazení odleptaných děr galliovými ostrůvky. V těchto oblastech byly Ga ostrůvky uspořádány ve vyleptaných dírách. Na obrázku 9.18 je detail oblasti s uspořádanými ostrůvky pořízený pomocí AFM vyznačené na obrázku 9.17 bílým rámečkem.

Při přípravě dalšího vzorku již byla naměřena vrstva SiN i po leptání v 2 % HF, její výška vypočítaná podle vztahu 6.2 se zmenšila o přibližně 40 %. Množství nadeponovaného gallia bylo stejné jako v předchozím případě, teplota substrátu při depozici byla opět $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na obrázku 9.19 je zobrazen tento vzorek před a po depozici.

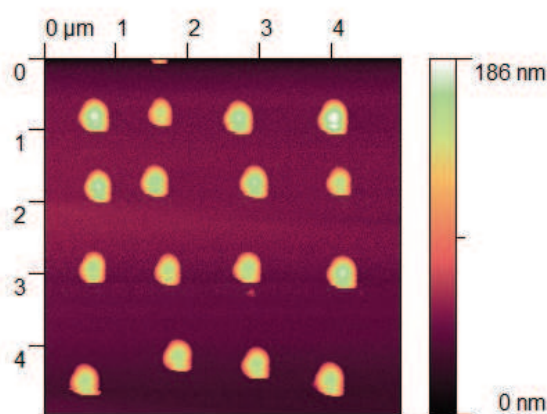


Obrázek 9.16: Obrázek náhodně rozmístěných Ga ostrůvků v místě bez LAO struktury na vzorku bez vrstvy SiN (bezkontaktní mód).

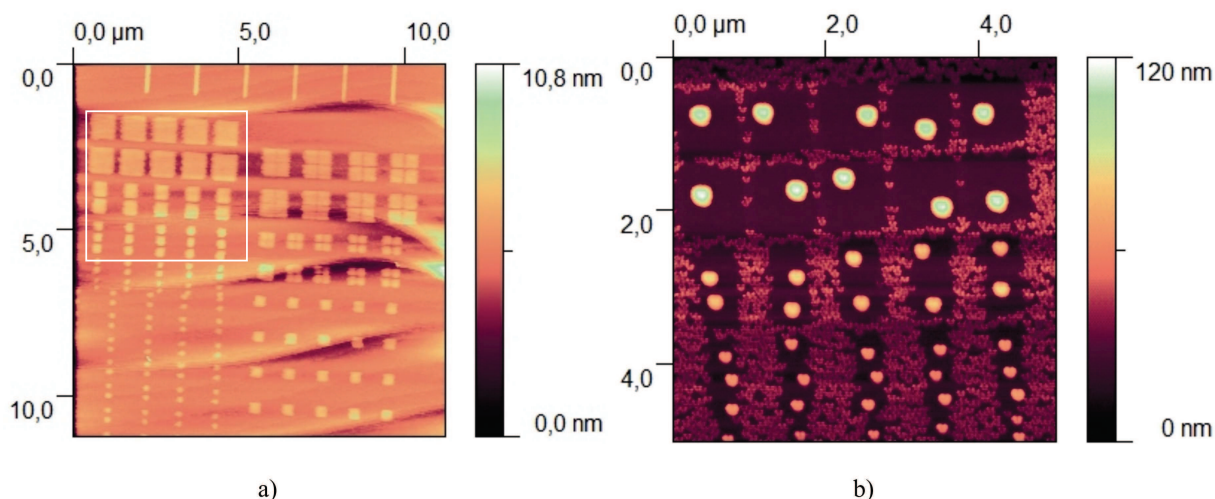


Obrázek 9.17: Vzorek s oxidovanými strukturami a) před (kontaktní režim), b) po odleptání a po depozici Gallia (bezkontaktní režim). Bílým rámečkem jsou označena odpovídající si místa.

Obrázek 9.20 ukazuje další oblasti vzorku. I v tomto případě jsou galliové ostrůvky rozmístěny po celém vzorku. Z obrázků je možné pozorovat, že v oblastech vyleptaných děr má Ga pravděpodobně větší difuzní délku než na oblastech mimo. Proto se mohou v dírách tvořit větší ostrůvky než mimo tyto oblasti. Obrázky 9.20 a) a b) jsou zkesleny konvolucí hrotu a vzorku, obrázek c) byl snímán jiným hrotem, který už konvoluci nevykazoval. Velikost ostrůvku mimo vyleptané díry je v laterálním směru přibližně 100 nm, na výšku přibližně 25 nm. Rozměry ostrůvků v leptaných dírách závisí na rozměrech díry. Atomy gallia mohou po vyleptané oblasti dobře difundovat a tvořit tak jeden velký ostrůvek tvořený z materiálu který do oblasti díry dopadl. Pro největší rozměry díry ($800 \times 800 \text{ nm}^2$) se laterální rozměr ostrůvku pohybuje kolem 300 nm a výška ostrůvku kolem 90 nm. V dírách o rozměrech $500 \times 500 \text{ nm}^2$ je laterální rozměr Ga ostrůvků přibližně 200 nm a jejich



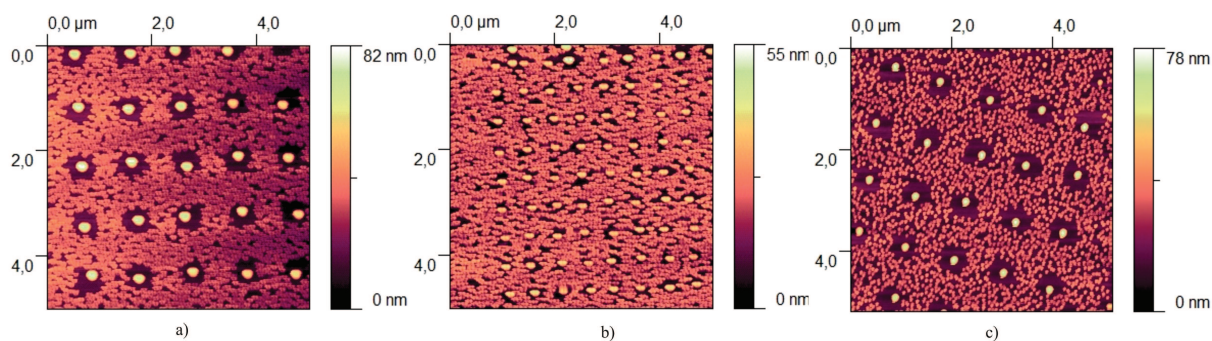
Obrázek 9.18: Detail místa vzorku modifikovaného lokální anodickou oxidací, uspořádané Ga ostrůvky se nachází ve vyleptaných dírách (bezkontaktní mód).



Obrázek 9.19: Vzorek s oxidovanými strukturami a) před (kontaktní režim), b) oblast vyznačena bílým čtvercem po odleptání a po depozici gallia (vzorek s SiN vrstvou i po odleptání, bezkontaktní režim).

výška 60 nm. Pro nejmenší díry ($300 \times 300 \text{ nm}^2$) je laterální rozměr přibližně 150 nm a výška ostrůvku 45 nm. Tyto údaje (především laterální rozměr) jsou však zatíženy chybou způsobenou již zmiňovanou konvolucí. Pro stanovení vypovídající závislosti rozměrech ostrůvků na velikosti vyleptaných oblastí nebylo k dispozici dostatek dat z experimentu.

Dále byly provedeny experimenty s depozicí za Ga na substrát Si(111) modifikovaný metodou LAO za 300°C i za vyšší teploty. Tyto experimenty však skončily neúspěchem především z technických důvodů. Problémem bylo úplné odstranění vrstvy SiN při leptání v HF, které nastávalo skoro v polovině případů. Pro další experimenty byla proto pro leptání oxidových struktur zvolena místo 2 % pouze 1 %



Obrázek 9.20: Vzorek s nadeponovaným galliem (vzorek s SiN vrstvou i po odleptání) a), b) obrázek zkreslen konvolucí hrotu a vzorku, c) jiný hrot - bez konvoluce (bezkontaktní režim).

kyselina, jak je tomu i v literatuře [22]. Tím se sníží rychlost leptání vrstvy SiN. Na vrstvě by tak nemuselo docházet ke vzniku nerovností způsobených leptáním, což by mohlo případně omezit růst ostrůvků i mimo vyleptané díry. Dalším problémem při depozici byla kontrola teploty žíhání vzorku, jelikož pro teploty $< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ je měření optickým emisním pyrometrem nepřesné.

Další postup experimentů bude zaměřen na dosažení růstu gallia převážně ve vyleptaných oblastech a následné přeměně galliových ostrůvků na krystalky gallium nitridu pomocí metody postnitridace nízkooenergií ionty molekulárního dusíku N_2^+ . Pokud by bylo při dalších experimentech dosaženo požadovaného selektivního růstu Gallia převážně ve vyleptaných oblastech, byly by při dalším postupu tyto ostrůvky přeměněny na krystalky gallium nitridu. Pomocí difrakce pomalých elektronů (LEED) může být studována krystalová struktura těchto struktur. Na takto úspěšně připravených vzorcích budou měřeny fotoluminiscenční vlastnosti.

10 ZÁVĚR

Tato práce se zabývala studiem růstu vrstev gallium nitridu na substrátech SiN. Snahou bylo dosažení selektivního růstu na substrátech modifikovaných pomocí lokální anodické oxidace. V teoretické části jsou rozebrány vlastnosti gallium nitridu, běžně používané techniky jeho výroby a používané substráty (kapitola 2), dále je popsána metoda molekulární svazkové epitaxe (kapitola 3) a mechanismy růstu tenkých vrstev (kapitola 4). Čtvrtá kapitola se zabývá mikroskopií atomárních sil a metodou lokální anodické oxidace. Rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií popisuje kapitola 5, princip fungování používaného iontově-atomárního zdroje je popsán v kapitole 6. Teoretický popis nitridace křemíkových substrátů dusíkovými ionty obsahuje kapitola 7.

Výsledky experimentů provedených v rámci této práce jsou zpracovány ve třech podkapitolách kapitoly 8. První část experimentů byla zaměřena na depozici vrstev SiN pomocí nitridace křemíkového substrátu ionty molekulárního dusíku N_2^+ . Tyto vrstvy byly analyzovány pomocí metody XPS a byla nalezena poloha píku vazby Si-N. Pomocí výpočtu popsaného v kapitole 6 byla odhadnuta takto deponovaných vrstev na ~ 1 nm. Dále bylo zjištěno že používaná iontová dávka nebyla dostačující a tak při depozici nedocházelo k saturaci povrchu dusíkem.

V druhé části kapitoly 8 jsou výsledky experimentů pro vytváření substrátů pro selektivní růst pomocí lokální anodické oxidace. Nejdříve je porovnávána výška vzniklých oxidů na substrátech SiN a Si s nativní vrstvou SiO_2 na přiloženém napětí a na rychlosti hrotu během oxidace. Výsledky měření přibližně souhlasí s teorií pro lokální anodickou oxidaci křemíku. Poté je určeno prahové napětí oxidace. Rozdíl mezi studovanými substráty pro LAO nelze z výsledků jednoznačně určit. Výsledky mohou být ovlivněny faktory, které při prováděných experimentech nebyly kontrolovány, jako jsou například poškození hrotu, atmosferická vlhkost, náhodné znečištění vzorku, a jiné. Dále byly provedeny experimenty s leptáním oxidových struktur na SiN.

Ve třetí části jsou popisovány experimenty s depozicí GaN a Ga. Při depozici vrstev GaN na SiN substrát s oxidovými strukturami nebyl pozorován žádný sklon k selektivnímu růstu. z tohoto důvodu a z důvodu amorfni povahy vrstvy SiN bylo od těchto experimentů upuštěno. Dále byly prováděny experimenty s depozicí gallia za zvýšené teploty na substrát s vyleptanými dírami. Takové vzorky byly připraveny celkem dva. Při leptání prvního vzorku byla odstraněna i vrstva SiN a povrch byl pokryt galliem celý. Nicméně po depozici bylo vidět uspořádání galliových ostrůvků v oblastech s vyleptanými dírami. Druhý vzorek byl i po odleptání pokryt vrstvou SiN a po depozici bylo pozorováno uspořádání relativně velkých Ga ostrůvků v připravených dírách. Galliem byla opět pokryta celá plocha vzorku, v oblasti mimo díry byly však Ga ostrůvky mnohem menší a blízko u sebe.

Další možný postup v experimentech je depozice gallia za vyšší teploty, kdy by mohla být nalezena teplota, při které by se gallium usazovalo pouze v leptaných dírách. Po dosažení selektivního růstu Ga ostrůvků je možné tyto ostrůvky přeměnit na krystalky GaN pomocí metody post-nitridace dusíkovými ionty. Takto připravené struktury by mohly sloužit k měření fotoluminiscenčních vlastností gallium nitridových krystalů.

LITERATURA

- [1] Denis, A., Goglio, G., Demazeau, G.: *Gallium nitride bulk crystal growth processes: A review*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 50 (6), 2006, s. 167-194.
- [2] Mohammad, S.N., Morkoc, H.: *Progress and prospects of group-III nitride semiconductors*. Progress in Quantum Electronics, 20 (5-6), 1996, 2004, s. 361-525.
- [3] Nakamura, S., Senoh, M., Iwasa, N., Nagahama, S.: *High-Brightness InGaN Blue, Green and Yellow Light-Emitting Diodes with Quantum Well Structures*. Japanese journal of applied physics, 34 (7A), 1995, s. L797-L799
- [4] Lee, Y. et al: *High-performance 348 nm AlGaN/GaN-based ultraviolet-light-emitting diode with a SiN buffer layer*. Japanese journal of applied physics, 41 (1), 2001, s. 4450-4453
- [5] Siegmund, O., et al: *Development of GaN photocathodes for UV detectors*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 576 (1), 2006, s. 89-92
- [6] Nakamura, S., et al: *Violet InGaN/GaN/AlGaN-Based Laser Diodes with an Output Power of 420 mW*. Japanese journal of applied physics, 37 (L627), 1998, s. L627-L629
- [7] Jewett, S. A., et al: *Gallium nitride is biocompatible and non-toxic before and after functionalization with peptides*. Acta Biomaterialia, 8 (2), 2012, s. 728-733.
- [8] Husnain, G., et al: *Characterization of n-GaN dilute magnetic semiconductors by cobalt ions implantation at high-fluence*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 324 (5), 2012, s. 797-801.
- [9] Christian-Albrechts-University of Kiel, Institute for Materials Science [online]. 2012 [cit. 2012-05-22]. *Illustration - Zinc Blende and Wurtzite*. Dostupné z WWW: http://verbwww.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/semitech_verben/kap_verb2/illustr/i2_verb1_verb2.html.
- [10] Beaumont, B., Gibart, P., Grandjean, N., Massies, J.: *Growth of gallium nitride epitaxial layers and applications*. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Series IV - Physics, 1 (1), 2000, s. 35-49.
- [11] Liu, L., Edgar, J.H.: *Substrates for gallium nitride epitaxy*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 37 (3), 2002, s. 61-127.
- [12] Liu, H., et al: *Wurtzite GaN epitaxial growth on Si(111) using silicon nitride as an initial layer*. Materials Research Bulletin, 35 (11), 2000, s. 1837-1842.
- [13] Kumar, M., et al: *The impact of ultra thin silicon nitride buffer layer on GaN growth on Si (111) by RF-MBE*. Applied Surface Science, 257 (6), 2011, s. 2107-2110.

- [14] Kumar, M., et al: *Improved growth of GaN layers on ultra thin silicon nitride/Si (111) by RF-MBE*. Materials Research Bulletin, 45 (11), 2010, s. 1581-1585.
- [15] Fernandez-Cuesta, X., et al: *Atomic force microscopy local anodic oxidation of thin Si_3N_4 layers for robust prototyping of nanostructures*. Journal of Vacuum Science & Technology B, 24 (6), 2006, s. 2988-2992.
- [16] Herman, M. A., Sitter, H.: *Molecular Beam Epitaxy: Fundamentals and Current Status*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1996, ISBN 3-540-60594-0.
- [17] Veneables, J. A.: *Introduction to Surface and Thin Film Processes*. Cambridge University Press, 2000, ISBN 0-521-78500-6.
- [18] Bartošík, M.; Kolíbal, M.; Čechal, J.; Mach, J.; Šíkola, T.: *Selective growth of metallic nanostructures on surfaces patterned by AFM local anodic oxidation*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 9 (10), 2009, s. 5887-5890.
- [19] Ohring, M.: *The Materials Science of Thin Films*. Academic Press, 1992, ISBN 0-125-24975-6.
- [20] Bartošík, M.: *Aplikace AFM v nanotechnologiích*. Disertační práce, Brno, 2008.
- [21] Bartošík, M., et al: *The influence of humidity on the kinetics of local anodic oxidation*. Journal of Physics: Conference Series, 79 (19), 2007, s. 75-79.
- [22] Gwo, S.: *Scanning probe oxidation of Si_3N_4 masks for nanoscale lithography, micromachining, and selective epitaxial growth on silicon*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 62 (9-10), 2001, s. 1673-1687.
- [23] Chien, FF. S.-S., et al: *Nanometer-scale conversion of Si_3N_4 to SiO_x* . Applied Physics Letters, 76 (3), 2000, s. 360-362.
- [24] Chien, FF. S.-S., et al: *Nano-oxidation of silicon nitride films with an atomic force microscope: Chemical mapping, kinetics, and applications*. Journal of Applied Physics, 89 (4), 2001, s. 2465-2472 .
- [25] Fernandez-Cuesta, X. Borrisé, F. Pérez-Murano: *Atomic force microscopy local anodic oxidation of thin Si_3N_4 layers for robust prototyping of nanostructures*. Journal of Vacuum Science & Technology B, 24 (6), 2006, s. 2988-2992.
- [26] Chen, S. Y., et al: *Epitaxial growth of NiSi_2 on (001)Si inside nanoscale contact holes prepared by atomic force microscope tip-induced local oxidation of the thin Si_3N_4 layer*. Journal of Vacuum Science & Technology B, 23 (5), 2005, s. 1905-1908.
- [27] Čechal, J.: *Analýza povrchů a tenkých vrstev využitím fotoelektronové spektroskopie*. Dizertační práce, Brno, 2006.
- [28] Watts, J.F., Wolstenholme J.: *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. Chichester: John Wiley, 2003, ISBN 04-708-4713-1.

- [29] Polčák, J.: s *Analýza povrchů pevných látek pomocí fotoelektronů - počítačové řízení experimentů*. Dizertační práce, Brno, 2010.
- [30] Mach, J., Šamořil, T., Voborný, S., Kolíbal, M., Zlámal, J., Spousta, J., Ditrichová, L., Šíkola, T.: *An ultra-low energy (30-200 eV) ion-atomic beam source for ion-beam-assisted deposition in ultrahigh vacuum*. Review of Scientific Instruments, 82 (8), 2011, 083302.
- [31] Vályi, L.: *Atom and Ion Sources*. Akademiai Kiadó, Budapest, 1977, ISBN 963-05-1113-4.
- [32] Park, K. H., Kim, B. C., Kang, H.: *Kinetic energy dependence of N^+ and N_2^+ reactions with Si(100)* . 283 (1-3), 1993, s. 73-77.
- [33] Kusunoki, I., Takaoka T., Igari Y., Ohtsukaa K.: *Nitridation of a Si(100) surface by 100-1000 eV N_2^+ ion beams*. Journal of Chemical Physics, 101 (9), 1994, s. 8238-8245.
- [34] Mach, J., Šamořil, T., Voborný, S., Kolíbal, M., Zlámal, J., Spousta, J., Ditrichová, L., Šíkola, T.: *Interaction of low-energy nitrogen ions with an Si(111)- 7×7 surface: STM and LEED investigations*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 66 (S1), 1998, s. 495-499.
- [35] Kim, B. C., H. Kang H., Kim, C.Y., Chung, J.W.: *Ionbeam nitridation of Si(111) surface: effects of ion reactivity and thermal treatment*. Surface Science, 301 (1-3), 1994, s. 295-305.
- [36] Monteil, C., Cros, B., Berjoan, R., Durand, J.: *Realization of capacitive structures from plasma enhanced chemical vapor deposition process*. Material Science and Engineering, 21 (1), s. 1993, 41-48.
- [37] Stievenard, D., Fontaine, P. A., Dubois, E.: *Nanooxidation using a scanning probe microscope: An analytical model based on field induced oxidation*. Applied Physics Letters, 70 (24), 1997, s. 3272-3274.
- [38] Gwo, S., Yasuda, T., Yamasaki, S.: *Selective-area chemical-vapor deposition of Si using a bilayer dielectric mask patterned by proximal probe oxidation*. Journal of Vacuum Science and Technology A, 19 (4), 2001, s. 1806-1811.
- [39] Bartošík, M., Kolíbal, M., Čechal, J., Mach, J., Šíkola, T.: *Selective Growth of Metallic Nanostructures on Surfaces Patterned by AFM Local Anodic Oxidation*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 9 (10), 2009, s. 5887-5890.